

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS.SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard CLAUDEL

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure

Agrégé de l'Université

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la décomposition thermique
du nitrate et de l'oxalate de thorium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Mars 1962 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président.

C. EYRAUD

S. J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

} *Examineurs.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard CLAUDEL

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure

Agrégé de l'Université

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

Étude de la décomposition thermique
du nitrate et de l'oxalate de thorium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté



Soutenues le

1962 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président.

C. EYRAUD

S. J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. H. LONGCHAMBON
R. DOUIN
A. MOUSSA

Doyen

M. H. GAUTHIER

Assesseur

M. J. BRACONNIER

Professeurs

MM. H. LONGCHAMBON	Minéralogie
G. DEJARDIN	Physique générale
R. DOUIN	Botanique
H. EYRAUD	Calcul différentiel et intégral
M. PRETTRE	Correspondant de l'Institut ; Chimie Industrielle
C. COURT Y	Chimie Physique
R. KUHN ER	Microbiologie et Mycologie
G. MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
R. PARIS	Chimie minérale
M. AUMERAS	Chimie
J. COLONGE	Chimie Organique
J. JANIN	Physique Expérimentale
J. FLANDRIN	Géologie Appliquée
R. BERNARD	Physique Industrielle
J. DUFAY	Correspondant de l'Institut ; Astronomie
V. NIGON	Zoologie Expérimentale
H. GAUTHIER	Géologie
J. VIRET	Géologie
J. WAUTIER	Zoologie
J. CHOPIN	Chimie biologique
J. BRACONNIER	Mathématiques
J. CUEILLERON	Chimie
C. EYRAUD	Chimie minérale
P. JAFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
A. SARAZIN	Physique Nucléaire
J. BOIDIN	Botanique
G. PERES	Physiologie

Professeurs sans chaire

A. BOUTILLIER	Minéralogie
G. MESNARD	Physique
J. LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
J. DREUX	Chimie Organique
R. GRANDMONTAGNE	Physique
S. TEICHNER	Chimie Industrielle
F. GAUME	Physique
H. PACHECO	Chimie Biologique
M. PAVANS DE CECCATY	Zoologie
J. C. MERLIN	Chimie minérale
G. PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de conférences

J. DEPAZ	Physique Nucléaire
R. FERON	Mathématiques
R. UZAN	Physique
J. M. LEGAY	Zoologie Expérimentale
G. BERSILLON	Physiologie Végétale
L. DAVID	Géologie
A. LAFORGUE	Physique
J. GAUTHIER	Chimie
M. CHENEVOY	Géologie Appliquée
J. CHANEL	Psychophysiologie
Mlle M. MAITROT	Physique
MM. M. DUFAY	Physique Générale
R. GINET	Zoologie
G. ASCH	Physique
P. MICHEL	Minéralogie
G. MAURY	Mathématiques
Mme M. ERICSON	Physique
MM. P. GEVIN	Géologie
D. PONASSE	Mathématiques
L. MARTEL	Mécanique
P. LEFEBVRE	Mathématiques
J. D'INCAN	Physique
C. ADAD	Chimie.

Secrétaire

M. J. BURNET

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse,

en témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A mon frère

AVANT-PROPOS

Cette recherche nous a été proposée par Monsieur le Professeur PRETTRE. Elle a été effectuée sous sa direction, de 1959 à 1962, d'abord au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, puis à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Que Monsieur PRETTRE veuille bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et l'intérêt avec lequel il a suivi l'exécution de notre travail.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur Charles EYRAUD et à Monsieur le Professeur TEICHNER pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Monsieur TRAMBOUZE, Maître de recherches au C.N.R.S., ne nous a ménagé ni conseils, ni suggestions, et, en toute circonstance, nous avons pu avoir avec lui de fructueuses discussions. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'aide précieuse qu'il nous a ainsi apportée.

Il nous est agréable de souligner aussi tout ce que nous devons à nos camarades de Laboratoire, non seulement pour le climat d'amicale sympathie que tous ont su créer, mais encore par la collaboration irremplaçable dont beaucoup d'entre eux nous ont fait bénéficier.

A ce titre, nous tenons à remercier particulièrement M. PERRIN, dont la maîtrise de nombreuses techniques expérimentales - en particulier de la micro-analyse thermique différentielle - nous a été d'un précieux secours, Melle BARTHOMEUF, qui nous a aidé à faire fonctionner la thermobalance Chévenard, et M. BUSSIÈRE, dont la compétence en matière de radiochimie s'est alliée à un parfait esprit d'équipe pour nous permettre d'utiliser la méthode de l'émanation.

Nous ne saurions oublier Melle ARNAUD, qui a très rapidement acquis la pratique de la plupart des techniques dont nous nous sommes servi, et a ainsi contribué efficacement à la réussite de nombreuses expériences.

Notre reconnaissance inclut également le personnel des services techniques du Laboratoire de Chimie Industrielle et de l'Institut de Catalyse.

Nous remercions enfin le Commissariat à l'Energie Atomique pour les produits qu'il nous a fournis.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SOMMAIRE

	Pages
Introduction	9
Chapitre I - Rappel et discussion des travaux antérieurs	11
Chapitre II - Techniques expérimentales	19
Chapitre III - Caractères généraux de la décomposition des deux sels .	35
Chapitre IV - Influence des conditions physiques extérieures	61
Chapitre V - Etude physicochimique des phases isolées	81
Résumé et conclusions	91
Bibliographie	93

INTRODUCTION

Ce travail trouve son origine dans le développement de l'emploi du thorium et de ses composés comme matériaux nucléaires. En effet, l'isotope ^{232}Th irradié par des neutrons donne naissance à ^{233}Th , qui lui-même, par émission β se désintègre par l'intermédiaire de ^{233}Pa en ^{233}U fissile. On peut donc envisager un réacteur au cœur duquel des noyaux fissiles ^{233}U ou ^{235}U produisent de l'énergie, l'excès de neutrons engendrés servant à irradier une enveloppe où se trouvent des noyaux fertiles ^{232}Th . Il y a donc "régénération" ("breeding") des noyaux fissiles (1).

Cependant, en France, à l'heure actuelle, le minerai d'uranothorianite en provenance de Madagascar est traité à l'usine du Bouchet principalement en vue de l'extraction de l'uranium (1). Le thorium n'est donc jusqu'à présent qu'un sous-produit de l'industrie de l'uranium, et, en attendant la construction de "breeders", il est évidemment indiqué de trouver des débouchés aux composés de thorium accumulés par le traitement de l'uranothorianite. Parmi ces composés, la thorine Th O_2 offre un intérêt particulier. Elle présente en effet un ensemble de propriétés tant physiques (point de fusion, densité, résistance mécanique) que chimiques (stabilité) qui non seulement en font un matériau fertile tout désigné pour la construction des "breeders" mais encore la rendent apte, pure ou en mélange, à toutes sortes d'usages : céramiques, manchons luminescents, cathodes à oxydes etc. Un des champs les plus intéressants de l'utilisation de Th O_2 est son activité catalytique vis-à-vis d'un grand nombre de réactions : oxydations, hydrogénations, cracking etc. Mais cette étude du solide catalytique lui-même, suppose la connaissance préalable des produits dont il est issu, ainsi que celle des étapes réactionnelles menant de ceux-ci à celui-là. "De proche en proche, l'étude doit ainsi s'étendre jusqu'à la première des multiples opérations et au premier des solides dont l'enchaînement conduit au catalyseur", ainsi que l'a écrit le Professeur Prettre (3).

Les deux sels de thorium utilisés industriellement pour la préparation de la thorine sont le nitrate et l'oxalate. C'est en particulier à l'état de nitrate que l'usine du Bouchet fournit le thorium, l'oxalate intervenant lors de cette fabrication pour la séparation U/Th . Nous nous sommes donc arrêtés à ces deux matières premières. La rareté et la diversité des travaux entrepris sur ces deux sels pourtant industriels, particulièrement sur le nitrate, sont surprenantes. La raison en est sans doute que la chimie du thorium a connu un développement assez poussé, mais forcément incomplet, eu égard aux méthodes alors employées, à la fin du dix-neuvième siècle et au début du vingtième, au moment où l'on faisait grand usage des manchons luminescents à base de thorine. Par la suite, le déclin de ce mode d'éclairage est allé de pair avec celui de l'intérêt que les chi-

mistes ont porté au thorium. Mais ses applications nucléaires ont, dans ces dernières années, attiré à nouveau l'attention sur la chimie de cet élément et suscité un nombre assez considérable de travaux destinés à en combler les lacunes.

Après avoir résumé l'ensemble des recherches publiées sur le nitrate et l'oxalate de thorium, nous parlerons des techniques expérimentales que nous avons nous même utilisées dans l'étude de ces deux sels, nous donnerons les caractères généraux de leur décomposition thermique et dégagerons l'influence des conditions extérieures sur cette décomposition. Nous terminerons par l'étude physico-chimique des différentes phases que nous avons rencontrées.

CHAPITRE I

RAPPEL ET DISCUSSION DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

PLAN

- A - Nitrate de thorium
 - I - Hydrates
 - II - Nitrate anhydre
 - III - Décomposition du nitrate hydraté
- B - Oxalate de thorium
 - I - Hydrates
 - II - Décomposition thermique
- C - Discussion des données de la bibliographie
 - I - Réaction de déshydratation
 - II - Réactions de décomposition
 - III - Orientation de nos recherches.

A - NITRATE DE THORIUM -

I - HYDRATES -

Le nombre de molécules d'eau de cristallisation du nitrate de thorium était, jusqu'à une date récente, mal connu. On trouve dans la littérature un grand choix d'hydrates, presque autant que d'auteurs ayant étudié ce sel. C'est ainsi que l'on a signalé des hydrates à 12, 6, 5, 2,1 H₂O (4), plus récemment à 5,5 H₂O (5).

MISCIATELLI (6), puis MARSHALL et collaborateurs (7) étudiant le système nitrate de thorium-eau trouvent qu'entre -43,5° et 111° 3 C l'hydrate stable en présence de la solution mère est l'hexahydrate, de 111° 3 à 151°, le tétrahydrate, la phase correspondant aux températures supérieures subissant déjà une dénitrification appréciable.

Mais, étudiant le système nitrate de thorium-eau-acide nitrique, FERRARO, KATZIN et GIBSON (8) montrent qu'à la température de 25°C, les hydrates stables du nitrate de thorium sont le pentahydrate et le tétrahydrate et ils attribuent à un phénomène de déliquescence suivie d'hydrolyse partielle les hydrates à teneur en eau plus élevée décrits antérieurement. En effet les cristaux riches en eau qu'ils séparent de la liqueur mère donnent le spectre de diffraction des rayons X caractéristique du pentahydrate pur, publié par STARITZKY (9). Il est identique, à la précision des mesures près, à celui donné autrefois (10) comme correspondant au dodécahydrate. STARITZKY indique que la masse volumique calculée à partir de ce spectre serait de 2,89g/cm³

pour l'hexahydrate, et de $2,80 \text{ g/cm}^3$ pour le pentahydrate. Or la masse volumique trouvée par flottation est de $2,787 \text{ g/cm}^3$. D'où la conclusion en faveur du pentahydrate.

D'après les données radiocristallographiques, le nitrate de thorium pentahydraté a une maille élémentaire orthorhombique dont les paramètres sont :

$$a_0 = 11,2 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 22,8 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 10,6 \text{ \AA}$$

II - NITRATE ANHYDRE -

Par élévation de température il est impossible de déshydrater complètement le nitrate de thorium hydraté sans que commence la dénitrification.

KOLB (11) par chauffage prolongé du sel hydraté en présence d'acide nitrique fumant, puis MISCIATELLI (12) par action de l'anhydride nitrique, pensent avoir préparé du nitrate anhydre. FERRARO, KATZIN et GIBSON (13) ont essayé plusieurs procédés. Seule leur a donné satisfaction la réaction de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec N_2O_5 au sein de l'acide nitrique anhydre. Cette réaction donne naissance à $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ qui, chauffé à $170-175^\circ$ sous 10^{-5} mm de mercure pendant 2 heures, donne $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

III - DECOMPOSITION DU NITRATE HYDRATE -

Chauffant $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ à l'air sec, CHAUVENET et SOUTEYRAND-FRANCK (14) observent qu'à partir de 80°C , le solide se déshydrate partiellement et donne le tryhydrate. A partir de 125° et jusqu'à 150°C environ, ce tryhydrate perd simultanément de l'eau et de l'acide nitrique, et conduirait au nitrate de thoryle hydraté $\text{Th}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ sur lequel les auteurs ne donnent aucun autre renseignement que sa formule.

Au delà de 150° , ils obtiennent des mélanges de phases solides (ou des combinaisons) de moins en moins hydratés et de plus en plus pauvres en acide nitrique, jusqu'à obtenir à 360° , de la thorine. L'existence de l'ion ThO^{++} en solution a été démontrée par ces mêmes auteurs, d'après les variations de conductibilité d'une solution N/50 de nitrate pentahydraté à laquelle est progressivement ajoutée une solution équimoléculaire de soude. D'anciennes références (15, 16) avaient déjà signalé le nitrate de thoryle à l'état solide, sans résultats d'analyse. Par la suite, SCHAAL et FAUCHERRE (17) par mesures de pH, puis SOUCHAY (18) par cryoscopie en milieu salin, ont également conclu à l'existence de l'ion thoryle, d'ailleurs au degré de condensation 4.

Mais WENDLANDT (19) étudiant la décomposition thermique de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à la thermobalance, à une vitesse de chauffe de $4,5^\circ/\text{min}$, ne signale aucun composé intermédiaire jusqu'à ce que soit atteinte la thorine, à 480°C .

B - OXALATE DE THORIUM -

I - HYDRATES -

Le sel précipitant à froid par addition d'acide oxalique à une solution de nitrate de thorium est l'hexahydrate. A 110° ou par dessiccation sur l'acide sulfurique, cet hexahydrate se transforme en dihydrate (20, 21). Ces deux sels sont bien caractérisés et l'on connaît le spectre de rayons X du premier (10). La tension de vapeur correspondant à l'équilibre hexa $\longleftrightarrow$ di est de 1,75 mm de mercure à la température ambiante (22).

D'autres hydrates ont été signalés, le plus souvent sans autre "preuve" que la perte de poids d'un produit chauffé dans des conditions non précisées. Nous citerons le penta et le trihydrate (23), le monohydrate et l'oxalate anhydre (24), $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (25), $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ (21).

Les données relatives aux hydrates inférieurs sont d'autant plus incertaines que la décomposition de l'oxalate commence aux températures où ils sont signalés.

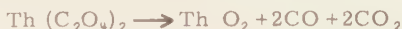
II - DECOMPOSITION THERMIQUE -

BECKETT et WINFIELD (23) suivent la décomposition de l'oxalate hydraté par la détermination discontinue des pertes de poids après chauffage de la poudre pendant deux heures à la température voulue et par mesure continue de la conductivité électrique d'une pastille.

Voici leurs résultats les plus importants :

1) la décarbonatation commence déjà au cours de la déshydratation du dihydrate (dès 180°C).

2) A côté de la réaction principale :



se produisent deux réactions secondaires avec passage intermédiaire par le carbonate



la concentration maximum de carbonate atteinte à 300° est seulement de 0,075 mole par mole de l'oxalate initial.

3) A 350° les clichés de diffraction X révèlent, à côté de la thoriane, une autre substance inconnue de même système cristallin (cubique) de maille élémentaire 2,3 fois plus grande.

4) Au microscope électronique, les cristaux de l'oxalate de thorium hydraté, comme ceux de la thoriane qui en provient, ont un aspect caractéristique, de prismes à base carrée avec une ouverture centrale qui doit être responsable d'une surface spécifique relativement importante, 25 m²/g.

D'EYE et SELLMAN (26) reprennent cette étude en analysant les gaz dégagés par la décomposition thermique en atmosphère d'air ou d'azote. Ils confirment "grosso modo" les résultats de BECKETT et WINFIELD à deux détails près 1°) ils trouvent que toute l'eau d'hydratation a disparu à 270° et que la décomposition ne commence qu'à 320°, 2°) ils ne retrouvent pas la phase cubique coexistant avec la thorine à 350°. Enfin, ils signalent la formation de carbone libre sur les produits de décomposition, vraisemblablement due à la dismutation de CO.

La décomposition de l'oxalate de thorium a encore été étudiée par DUVAL (25) à la thermobalance Chévenard et par PADMANABHAN et collaborateurs (24) par analyse thermique différentielle. Signalons dès à présent que ces derniers auteurs trouvent que la réaction



se traduit par un pic exothermique débutant à 370°.

Cette réaction se traduit d'après BORN (27) par un pic de pouvoir émanateur, de même que la déshydratation hexahydrate $\longrightarrow$ dihydrate. La méthode du pouvoir émanateur a été encore appliquée récemment à l'oxalate de thorium (28). Toutes les études précédentes ont été faites à la pression atmosphérique, sous air ou sous azote. GÜNTHER et REHAAG (29) opérant sous vide, pensent qu'il se forme transitoirement de petites quantités de peroxy-oxalate

C - DISCUSSION DES DONNEES DE LA BIBLIOGRAPHIE ET ORIENTATION DES RECHERCHES -

I - REACTIONS DE DESHYDRATATION -

Parmi la grande variété d'hydrates signalés, pour l'un et l'autre sel, seuls ont été bien définis et reconnus :

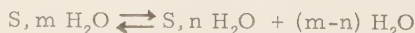
- les nitrates penta et tétrahydratés, obtenus par recristallisation à partir des solutions aqueuses légèrement nitriques pour éviter l'hydrolyse, et caractérisables par leurs spectres de rayons X.

- les oxalates hexa et dihydratés, le premier précipitable à partir des solutions de nitrate par addition d'un excès d'ions $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ et caractérisable lui aussi par radiocristallographie ; le second étant issu du premier par chauffage à l'étuve à 110°.

Ces hydrates de départ peuvent donner naissance, par élévation de température, à des hydrates inférieurs, aux sels anhydres et enfin aux produits de décomposition de ces sels. Mais la température n'est évidemment pas le seul facteur qui régit l'équilibre entre deux hydrates successifs et l'eau. Il faut également tenir compte de la pression de vapeur d'eau f surmontant le système ; un hydrate $\text{S, n H}_2\text{O}$ occupant un domaine déterminé du plan (f, T) (figure 1), limité par les courbes correspondant aux équilibres :



et



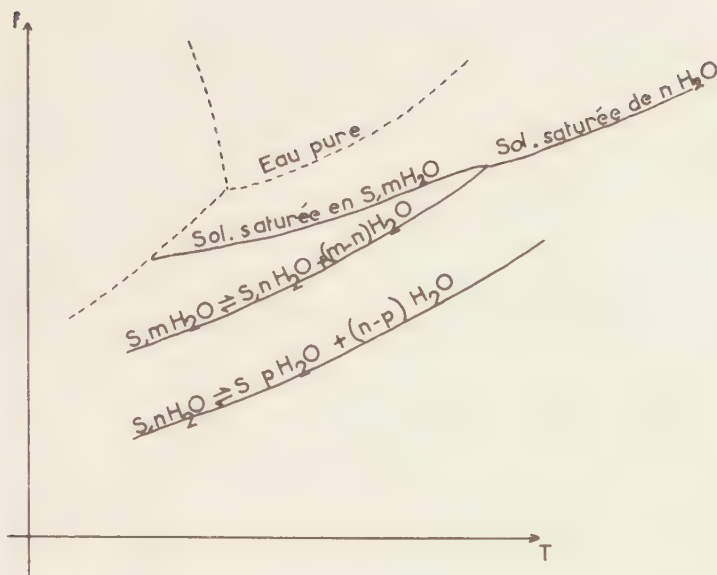


Figure 1 - Equilibres entre hydrates successifs d'un sel.

(ou éventuellement par la courbe d'équilibre entre la vapeur d'eau et la solution saturée en $S, n H_2O$).

Il est donc clair que les températures données comme limitant le domaine d'existence d'un hydrate dépendent en fait de la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante. Une étude complète des hydrates successifs d'un sel suppose donc l'établissement du réseau de courbes de la figure 1. A défaut, il faut préciser la pression de vapeur d'eau si l'on fait varier la température, ou l'inverse. Une telle précision étant souvent illusoire, dans l'ignorance ou l'on se trouve des conditions à la surface même du produit, à tout le moins faut-il se placer dans des conditions d'humidité du gaz environnant connues et reproductibles. Comme ce n'est le plus souvent pas le cas dans la littérature, il faut prendre des précautions pour comparer entre eux les résultats des différentes études.

D'autres facteurs viennent compliquer cette situation :

Facteurs thermodynamiques

Si deux hydrates successifs forment une solution solide, il n'y a plus d'équilibre univariant entre eux et la vapeur d'eau.

Facteurs cinétiques

Si la méthode d'étude des hydrates n'est pas une méthode statique, lorsque par exemple, on élève de manière continue la température en fonction du temps, la vitesse de déshydratation intervient. Elle n'est pas infiniment grande. Beaucoup plus souvent, elle est même nulle sans que l'on se trouve à l'équilibre thermodynamique.

On est alors en présence d'un hydrate métastable, dont le domaine d'existence peut recouvrir totalement celui de l'hydrate stable dans les conditions physiques du moment.

Même en dehors de ce cas, des régimes de chauffe différents conduisent à des valeurs différentes pour les températures limitant le domaine d'existence d'un hydrate déterminé. Cet effet s'ajoute au précédent pour expliquer les divergences relevées dans la littérature, et même entre plusieurs méthodes employées au cours d'une même étude. C'est ainsi que BECKETT et WINFIELD (23) étudiant la décomposition de l'oxalate d'une part par chauffage continu à l'air libre, d'autre part par chauffage discontinu dans l'atmosphère des gaz produits par la décomposition, relèvent des différences entre les résultats donnés par les deux méthodes. En effet, la seconde leur fournit le dihydrate à 180°C, température à laquelle sa décomposition a déjà commencé d'après la méthode de chauffe continue.

Notons qu'en tout état de cause, il y a intérêt à opérer avec un régime de chauffe aussi peu élevé que possible, afin de se rapprocher des conditions statiques.

Facteurs chimiques

Le sel peut s'hydrolyser ou subir une décomposition thermique avant d'être anhydre. Tel paraît être le cas des deux sels que nous étudions, le nitrate subissant ces 2 effets, l'oxalate le second seulement.

Il semble donc que certains auteurs aient déduit l'existence d'hydrates inférieurs de pertes de poids qui, en fait n'étaient pas dues - ou pas uniquement dues - à un départ d'eau. Une analyse chimique soit des gaz dégagés, soit des résidus solides nous paraît dès l'abord indispensable.

II - REACTIONS DE DECOMPOSITION -

Il résulte de ce qui vient d'être dit que l'étude de la fin de la deshydratation se confond avec celle du début de la décomposition. La température de décomposition commençante, qui dépend elle aussi des conditions de pression et du régime de chauffe, est d'autant plus intéressante dans notre cas qu'elle représente la limite inférieure du domaine où l'on peut préparer la thorine, et que cette limite doit, à priori, être aussi basse que possible en vue de l'obtention d'un catalyseur actif.

La nature exacte des phases intermédiaires que l'on a fait intervenir dans cette décomposition, jusqu'ici sans les isoler, pose également un problème

- "sous-nitrate" dans le cas de la dénitruration
- carbonate et peroxy-oxalate dans le cas de la décarbonatation.

Enfin il n'est pas jusqu'à la thermicité de la réaction de décarbonatation qui ne prête à discussion. Si d'après PADMANABHAN et al. (24), elle donne lieu à un pic exothermique d'analyse thermique différentielle, pour WENDLANDT et al. (30), elle se traduit par un pic endothermique, suivi d'un pic exothermique, et la raison de ce désaccord reste jusqu'ici en suspens.

III - ORIENTATION DE NOS RECHERCHES -

Des données de la bibliographie et de leur discussion, résumées ci-dessus, résultent les points suivants :

1) Notre première tâche était de nous fixer aux *hydrates de départ* bien définis caractérisables en particulier par leur spectre de diffraction X.

2) Ces produits auraient ensuite à être chauffés à un *régime de chauffe* connu, et aussi bas que possible.

3) Il est intéressant de faire varier les *pressions partielles*, dans l'atmosphère environnant le produit, des gaz provenant de sa décomposition, et en premier lieu de la vapeur d'eau. D'où la nécessité d'opérer en atmosphère contrôlée et sous vide.

4) Des conditions opératoires choisies avec soin, selon les critères précédents, doivent permettre de se prononcer sur la réalité des *phases intermédiaires*, auxquelles il a été fait appel dans les processus de décomposition étudiés.

Par ailleurs, si nous réussissons à préparer séparément une de ces phases, et à montrer que la décomposition de cette phase est analogue à celle du produit initial à partir d'un certain stade, nous aurons prouvé par là que la phase en question intervient à ce stade.

L'intérêt d'isoler ces phases intermédiaires jusqu'ici non connues avec certitude ne réside pas seulement dans leur intervention au cours du processus de décomposition, mais aussi, évidemment, dans la description de leurs propriétés physicochimiques.

5) *L'analyse* chimique et radiocristallographique des produits, soit solides, soit gazeux, de la décomposition à ses différents stades, est indispensable.

Quant aux techniques d'étude proprement dites, elles étaient tout indiquées d'après la bibliographie :

- thermogravimétrie,
- analyse thermique différentielle,
- méthode du pouvoir émanateur.

Nous les avons utilisées toutes les trois, et c'est d'elles que nous allons parler maintenant.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

PLAN

A - Préparation des produits de départ

B - Techniques d'étude des phases

I - Analyse chimique

- 1) Dosage du thorium
- 2) Détection et dosage de l'ion nitrique
- 3) Dosage de l'ion oxalique
- 4) Dosage de l'eau

II - Analyse radiocristallographique

C - Techniques de détection des phases

I - Thermogravimétrie

- 1) Montée en température linéaire rapide
- 2) Montée en température discontinue lente

II - Analyse thermique différentielle

- 1) Appareil classique
- 2) Micro-ATD

III - Méthode du pouvoir émanateur

- 1) Principe
- 2) Préparation des échantillons
- 3) Appareillage
- 4) Description d'une expérience

IV - Emploi simultanée des 3 techniques

A - PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART -

Nous avons utilisé comme matière première le nitrate de thorium recristallisé fourni par l'usine du Bouchet. Il correspond à la formule : $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot (5+x)\text{H}_2\text{O}$, l'excès par rapport à 5 du nombre de moles d'eau étant dû à l'hygroscopicité du pentahydrate dans les conditions habituelles (cf chap. V).

Ce nitrate recristallisé est très pur et peut être directement utilisé. Le passage à l'oxalate se fait par dissolution et précipitation par un excès d'acide oxalique. Cet excès est nécessaire d'une part pour dépasser suffisamment le produit de solubilité de l'oxalate dans les conditions de l'expérience, d'autre part parce que les traces de nitrate rendent le précipité colloïdal (31). On chauffe ensuite la solution contenant le précipité pendant une demi-heure, de manière à permettre le mûrissement, qui rend la filtration plus aisée. Cette filtration est opérée sur disque de verre fritté n° 3. Elle est suivie d'un lavage, prolongé jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus d'ions oxaliques.

Le sel obtenu, séché sur papier filtre, est, au contraire du nitrate, facilement efflorescent dans les conditions habituelles, et au bout de quelques jours, on a affaire à un mélange d'hexa et de dihydrate (chap. V). Aussi vaut-il mieux prendre comme produit de départ ce dihydrate, obtenu par chauffage de quelques heures à l'étuve à 110°.

Ajoutons que nous avons également utilisé comme matière première l'oxalate fourni par l'usine du Bouchet (L.B. 197) en raison de sa pureté.

B - TECHNIQUE D'ETUDE DES PHASES -

I - ANALYSE CHIMIQUE -

1) Dosage du thorium

Il suffit de calciner nos produits à température suffisante pour que seule ThO_2 subsiste. On détermine ainsi le rapport ρ du poids de thorine au poids de l'échantillon initial. La température à atteindre dépend évidemment du régime de chauffe. Dans nos conditions opératoires, elle doit être de 900° pour que non seulement les dernières traces de nitrate et d'oxalate soient enlevées, mais également pour que la thorine soit suffisamment "cuite" pour ne pas adsorber la vapeur d'eau ou le gaz carbonique de l'atmosphère. Nous avons utilisé pour cette calcination un four à moufle "Paris-Labo" avec indicateur de température. Les produits y sont laissés quelques heures à la température de 900°. La précision du dosage dépend évidemment du poids de la prise d'essai. Avec un poids initial, courant dans notre cas, de 100 mg, elle est de 0,3 % ce qui est largement suffisant.

2) Dosage de l'ion nitrique

a) Mise en évidence qualitative de l'azote nitrique. Nous avons eu besoin de détecter les traces d'ions NO_3^- pouvant subsister dans nos échantillons de thorine. A cette fin, nous avons utilisé la solution sulfurique à 0,3 % de diphénylamine (32). Ce réactif vire au bleu en présence de NO_3^- (32). La réaction est très sensible, et, dans notre cas, spécifique.

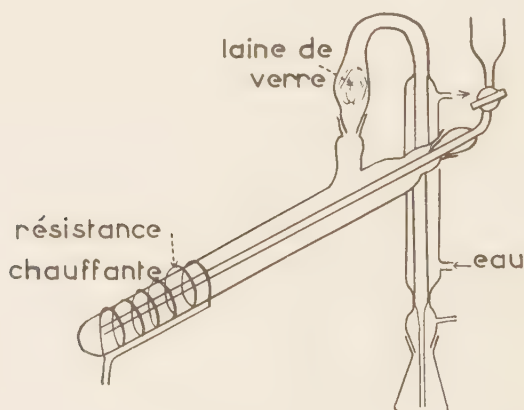


Figure 2 - Schéma de l'appareil simplifié pour microkjeldahl.

b) Le dosage de l'ion nitrique est effectué par la méthode micro-kjeldahl (33). Nous avons conservé intégralement le protocole décrit par KIESELBACH, mais simplifié son appareil, pour le rendre plus commode à manipuler et plus facile à nettoyer (figure 2). En effet, les dépôts d'hydroxydes d'aluminium, de zinc et de thorium formés pendant le dosage l'encrassent très rapidement s'ils ne sont pas enlevés avec soin.

La précision de 0,2 % revendiquée par Kieselbach pour ce dosage volumétrique nous paraît exagérée. Nous comptons sur 1 %.

3) Dosage de l'ion oxalique

Nous attaquons la prise d'essai par de l'acide sulfurique R.P. 2N et faisons agir une solution décimale de permanganate de potassium jusqu'à persistance de la coloration.

La précision est de 1 %.

4) Dosage de l'eau

L'eau adsorbée et l'eau d'hydratation peuvent être dosées par la méthode de K. FISCHER (34). Nous avons utilisé le dosage en retour, la fin de la réaction étant marquée par la variation brusque de la polarisation de deux électrodes de platine, repérée à l'aide d'un trèfle cathodique.

Le méthanol anhydre nécessaire est préparé selon la méthode préconisée par NEHME (35).

Les différents hydrates du nitrate de thorium y sont rapidement et totalement solubles. Par contre, les oxalates hydratés donnent des suspensions, ce qui rend le titrage plus long. Les résultats sont dans ce cas irréguliers, soit que l'eau d'hydratation n'ait pas réagi en entier, soit que la durée du dosage ait favorisé la rentrée de l'eau atmosphérique, malgré les précautions prises.

Même en dehors de ce cas défavorable, nous estimons à 1 % la précision du dosage.

II - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE -

Nous avons exclusivement utilisé la diffraction des poudres, méthode Debye-Scherrer, selon deux techniques différentes.

1) Technique du diffractomètre à compteur

L'ensemble générateur de rayons X est un "Dictyobloc" C.G.R. avec tube à anticathode de cobalt.

Les échantillons sont tassés dans la cavité cylindrique d'un support métallique. Ils peuvent être exposés à un courant d'air sec qui permet d'éviter leur altération par l'humidité ambiante.

Cette technique, qui a l'avantage de permettre la mesure directe de l'intensité relative des raies, présente toutefois deux inconvénients :

L'un, d'ordre pratique, est qu'il faut employer au moins un gramme de produit, l'autre, d'ordre théorique, vient de ce que l'exploration du spectre est relativement rapide (1 degré d'angle en trois minutes, soit une heure environ pour tout le spectre). Dans ces conditions, les raies floues et peu intenses données par les substances mal cristallisées se traduisent sur l'enregistrement par des pics très aplatis que l'on distingue mal des fluctuations

du bruit de fond. Au contraire, la technique photographique permet un effet cumulatif, par simple augmentation du temps de pose, qui fait ressortir ces raies sur le fond continu.

2) Technique photographique

Le même ensemble générateur de rayons X permet l'adaptation d'un banc d'optique et d'une chambre Beaudouin. Les échantillons sont finement broyés, puis montés sur des aiguilles de pyrex enduites de graisse "Apiezon N". Pyrex et Apiezon donnent naissance à des halos qu'il suffit d'avoir obtenus dans une expérience à blanc pour n'avoir plus à en tenir compte dans les autres clichés.

Quelques milligrammes de produit suffisent, dans ce cas, à obtenir un spectre. L'inconvénient de la technique est qu'il n'est pas possible, avec les chambres Beaudouin usuelles de maintenir l'échantillon à l'abri de l'humidité atmosphérique pendant le temps assez long (4 à 6 heures) que dure l'exposition. Dès lors il est exclu de pouvoir obtenir le spectre des hydrates dont la tension de vapeur est inférieure à la pression partielle de vapeur d'eau du moment, à moins que la cinétique de réhydratation ne soit suffisamment lente pour que l'hydrate inférieur subsiste jusqu'au bout de l'exposition en proportion telle qu'il puisse être décelé. Nous avons essayé d'exposer des produits à l'abri de l'atmosphère environnante en les tassant dans une aiguille à parois très fines (1/100 mm) en verre de Lindemann, aiguille qui était ensuite scellée. Cette technique ne nous a donné aucun résultat, sans doute parce que nos échantillons, contenant du thorium, sont trop absorbants pour le rayonnement X qu'ils diffractent. Il faut donc prendre soin d'étudier le comportement à l'air ambiant des produits exposés, depuis le moment où l'on cesse l'expérience, et pendant une durée correspondant à l'exposition aux rayons X. Le procédé le plus adéquat est d'en laisser une fraction à la thermobalance. En particulier, on peut ainsi avoir une idée de leur réhydratation dans les conditions de température et de pression de vapeur d'eau du moment. Les conclusions qu'on peut tirer de cette étude à la thermobalance ne sont d'ailleurs pas absolues, car la réhydratation du produit finement déposé sur une aiguille peut être différente de celle du produit déposé dans la nacelle de la thermobalance. On voit donc que l'interprétation du spectre fourni par la technique photographique est en général délicate.

Néanmoins, pour les raisons déjà dites, cette technique nous a rendu de grands services.

C - TECHNIQUES DE DETECTION DES PHASES -

I - THERMOGRAVIMETRIE (T.G.)

Nous avons opéré, soit en chauffage rapide de 1 à 10° par minute, avec pesée continue à la thermobalance, soit en chauffage lent de 5 à 20° par jour, avec pesée discontinue à la balance ordinaire.

1) Montée en température linéaire rapide

a) Pour les expériences de dégrossissage, ou pour certaines manipulations décrites plus loin (chapitre III) avec une nacelle munie d'un piston, nous avons utilisé une thermobalance Adamel, système Chevenard-Journier (25). La montée en température est prédéterminée au moyen d'un guide en carton fixé sur un cylindre tournant à une vitesse choisie à l'avance. Nous avons ainsi réalisé des montées linéaires à 2,5°, 5°, et 10° par minute.

1) Il y a incertitude sur la température de l'échantillon pesé, puisque le thermocouple est fixé au voisinage de la nacelle, mais non au sein de l'échantillon. Néanmoins, si le thermocouple est toujours placé de la même manière par rapport à la nacelle et si les autres conditions opératoires sont reproductibles, on peut comparer entre elles les thermogravimétries.

2) L'échantillon n'est pas placé dans une enceinte étanche, de sorte qu'on ne peut travailler ni en atmosphère contrôlée (même en balayant l'intérieur du four par un gaz déterminé, on n'est jamais certain de l'absence de toute trace d'air) - ni, à fortiori, sous vide.

b) Aussi nous avons fait la majorité des thermogravimétries à l'aide de la thermobalance Ugine-Eyraud (dans sa version originale), déjà maintes fois décrite, et dont l'emploi est beaucoup plus souple.

Grâce au dispositif mis au point par GOTON(36), le thermocouple peut être placé dans la masse même du produit en cours d'évolution. Notons que du point de vue de la mesure de la température il est avantageux d'employer aussi peu de produit que possible, afin de limiter les effets de diffusion de chaleur à l'intérieur du produit. Pratiquement, nous utilisons des nacelles en verre pyrex de 10 mm de hauteur, et de 6 mm de diamètre intérieur, avec des prises d'essai variant de 100 à 300 mg.

Les thermogravimétries devant se dérouler à des températures modérées, inférieures à 550°C, le thermocouple utilisé est constitué par deux fils de 5/10 mm d'alliages A.T.E. et B.T.E. des aciéries d'Imphy. Nous l'avons étalonné à l'aide des points fixes suivants : ébullition de l'eau, fusion de l'étain (232°), du plomb (327°) et ébullition du soufre (445°). Les valeurs des f.e.m. correspondantes, mesurées au potentiomètre à main MECI sont confondues, aux erreurs expérimentales près, avec celles données par les tables pour le thermocouple chromel-alumel.

La f.e.m. produite entre soudure chaude et soudure froide (cette dernière à la température de la glace fondante) est enregistrée sur un millivoltmètre MECI type Speedomax. La montée linéaire au régime voulu est commandée manuellement par action sur l'autotransformateur à travers lequel est alimenté le four. Elle est contrôlée directement, grâce à l'enregistrement de la température.

Pour les expériences faites à température constante, nous nous servons d'un montage classique de régulation thermique (37) dont l'organe essentiel est un régulateur Brion-Leroux type Sensilab -P. En réglant convenablement les intensités "tout" et "peu", il est possible de réguler avec une amplitude d'oscillation inférieure au demi-degré.

Quant aux variations de poids, elles sont enregistrées sur millivoltmètre MECI type Speedomax, et on peut atteindre la sensibilité de la balance elle-même, soit 1/10 mg. La précision des pesées est malheureusement limitée par l'étalonnage préalable, rendu nécessaire par la relation approximativement quadratique entre les variations de poids et les tensions enregistrées.

D'autre part, au cours d'expériences relativement longues (quelques jours), la fidélité de la balance laisse souvent à désirer. GERDANIAN et DODE, dans une publication récente (38) en voient une des causes dans l'adsorption par le fléau de la vapeur d'eau présente dans le coffre.

C'est donc une raison supplémentaire de contrôler l'atmosphère au sein de laquelle on effectue la thermogravimétrie. La thermobalance Ugine-Eyraud se prête bien à ce conditionnement comme aux études sous vide, grâce à son

enceinte étanche. Le reproche majeur qu'on puisse lui faire est de comporter un coffre métallique, très long à dégazer, et, en particulier, à dessécher. Il faut attendre quelques heures pour atteindre, grâce à une pompe à diffusion de mercure et un piège à azote liquide, un vide, mesuré à la jauge de Mac-Leod, de l'ordre de 10^{-5} mm. Mais ce vide dynamique peut être maintenu pendant une durée indéfinie.

2) Montée en température discontinue lente (5 à 20° par jour).

a) Sous air, nous chauffons les produits dans une étuve, pourvue d'un dispositif régulateur, et nous les pesons journellement à la balance analytique monoplateau au 1/10 de mg.

b) Sous vide, les produits sont placés dans une ampoule adaptable par rodage et robinet à une prise de vide, et chauffés dans un four alimenté par l'intermédiaire d'un régulateur Sensilab.

II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

1) Appareil classique

Nous avons utilisé tel quel celui qui a été déjà décrit de nombreuses fois (37) (39) (40).

2) Microanalyse thermique différentielle

Le dispositif inspiré de celui de MAZIERES (41), réalisé en laboratoire par PERRIN a déjà été décrit par ANTOLINI (42). Il est très sensible, permet d'opérer en atmosphère contrôlée, et surtout présente le très gros avantage de nécessiter que d'infimes quantités de produit. La diffusion de chaleur ou de matière (gaz dégagés) au sein de ce produit n'intervient donc plus.

III - Méthode du pouvoir émanateur (M.P.E.)

Nous nous étendrons plus longuement sur cette méthode que sur les précédentes, car elle est d'un usage beaucoup moins courant, bien que de date relativement ancienne (43) ;

1) Principe

Les trois familles radioactives naturelles font intervenir un chaînon gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Les gaz radioactifs sont des isotopes du radon $_{86}\text{Rn}$. Ils appartiennent donc à la famille des gaz "rares" et sont inertes chimiquement. La figure 3 donne la filiation dans la famille du thorium.

L'isotope naturel $^{232}_{90}\text{Th}$ a donc le gaz thoron parmi ses descendants, mais, en raison du rapport des périodes respectives la masse de thoron en équilibre avec la masse de thorium d'où elle provient est tout à fait infime.

Il n'en est pas de même si on part de l'isotope $^{228}_{90}\text{Th}$ ou "radiothorium" obtenu artificiellement par irradiation de $^{226}_{88}\text{Ra}$. Incorporé à un solide, ce radiothorium donne naissance par l'intermédiaire du "thorium X" ($^{224}_{88}\text{Ra}$) au thoron, qui se trouve donc formé au sein même d'un réseau cristallin. La manière dont ce gaz en "émane" fournit toutes sortes de renseignements sur ce réseau.

Chaque désintégration d'un atome de "thorium X" est accompagnée de l'éjection d'une particule α , et par conséquent aussi du recul de l'atome

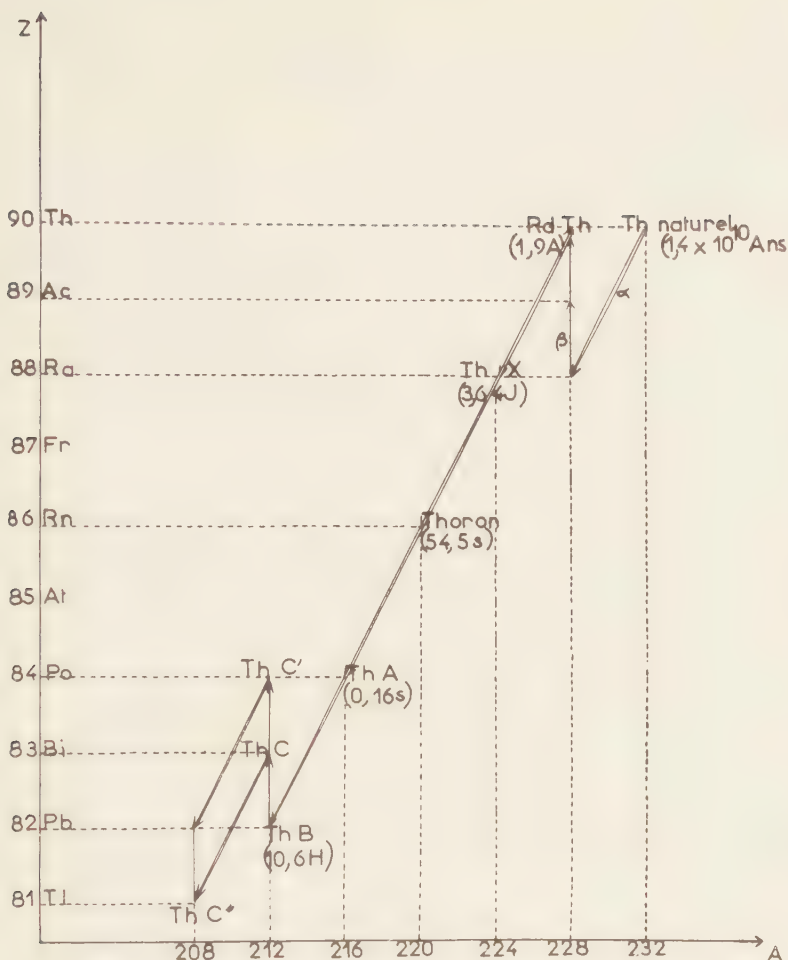


Figure 3 - Famille radioactive du thorium.

d'émanation formé par cette désintégration. Cet atome gazeux peut soit s'échapper du grain directement sous l'effet du recul, ou après diffusion à l'intérieur du grain (ou d'un grain voisin), soit subir en chemin la désintégration qui mène au "thorium A", isotope de ^{84}Po , auquel cas il ne s'échappe pas du solide.

Finalement, si n est le nombre total d'atomes d'émanation fournis dans un échantillon donné pendant un temps donné, et n' le nombre d'atomes d'émanation qui se sont échappés de l'échantillon, on définit le pouvoir émanateur de ce dernier comme étant le rapport $E = \frac{n'}{n}$.

A partir du schéma que nous venons de rappeler, il est alors possible, dans les cas simples (44) de relier quantitativement le pouvoir émanateur à des grandeurs liées à la texture et à la structure du solide étudié (surface spécifique, coefficient de diffusion etc.).

Qualitativement, il est clair qu'à une modification de cette texture ou de cette structure, correspond une libération ou une rétention des atomes d'émanation fournis, donc une variation de n' , et, partant, de E (45).

2) Préparation des échantillons

Une des difficultés auxquelles on se heurte dans la mise en œuvre correcte de la méthode du pouvoir émanateur réside dans l'incorporation de l'isotope radioactif dans l'échantillon étudié. Il est nécessaire, en effet, de l'y répartir de manière aussi homogène que possible. Dans le cas contraire, les atomes ont tendance à s'accumuler en des zones strictement délimitées des grains, telles que les dislocations, fissures, etc., et l'interprétation des mesures devient incertaine.

C'est justement la raison pour laquelle la mesure du pouvoir émanateur est une méthode de choix pour l'étude des sels du thorium naturel, puisque les atomes de son isotope $^{228}_{90}\text{Th}$ se substituent statistiquement, et donc de manière parfaitement homogène, aux atomes $^{232}_{90}\text{Th}$ dans le réseau cristallin du sel.

Les échantillons de nitrate de thorium dopé se préparent de la manière la plus simple en dissolvant à chaud une prise d'essai de l'ordre de 3 g du sel de l'isotope naturel dans un volume défini, de l'ordre du centimètre cube, d'une solution nitrique de $^{228}_{90}\text{Th}^{4+}$ à 2 microcuries par cm^3 .

On fait recristalliser à froid $^{232}\text{Th}/^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, 5 H_2O . On passe à l'oxalate de thorium dopé par précipitation oxalique, selon le protocole déjà décrit.

3) Appareil

L'appareil proprement dit, dont la fonction est de faire balayer l'échantillon étudié par un gaz inerte, en l'occurrence de l'azote R soigneusement desséché, et d'entraîner le thoron dans une chambre à scintillation, est suivi d'un montage électronique qui mesure la radioactivité du gaz circulant dans la chambre.

a) Appareil de circulation de gaz (figure 4). Après dessiccation, l'azote traverse un débitmètre à capillaire qui contrôle la constance du débit. A la sortie du débitmètre, l'azote peut être admis dans trois canalisations : A_1 , A_2 , et B .

La canalisation principale A_1 comprend le tube laboratoire T placé à l'intérieur d'un four électrique F , qui élève sa température linéairement en fonction du temps.

L'échantillon radioactif est placé dans la nacelle n , qui s'emboîte dans un support hémicylindrique S soudé à l'extrémité de la gaine G du thermocouple. Entre l'échantillon et la chambre un tube d'absorption en U permet l'élimination des gaz de décomposition, corrosifs dans le cas du nitrate. Il est à noter qu'en raison de la durée de vie relativement brève du thoron (54,5s) le volume du gaz compris entre l'échantillon et la chambre doit être aussi faible que possible afin qu'aux débits utilisés, un nombre suffisamment grand d'atomes gazeux radioactifs puisse être compté.

D'autre part, il est indispensable de débarrasser l'échantillon avant chaque expérience du gaz radioactif qui le surmonte, sinon on enregistrerait au début une "bouffée" radioactive sans rapport avec le pouvoir émanateur réel du solide.

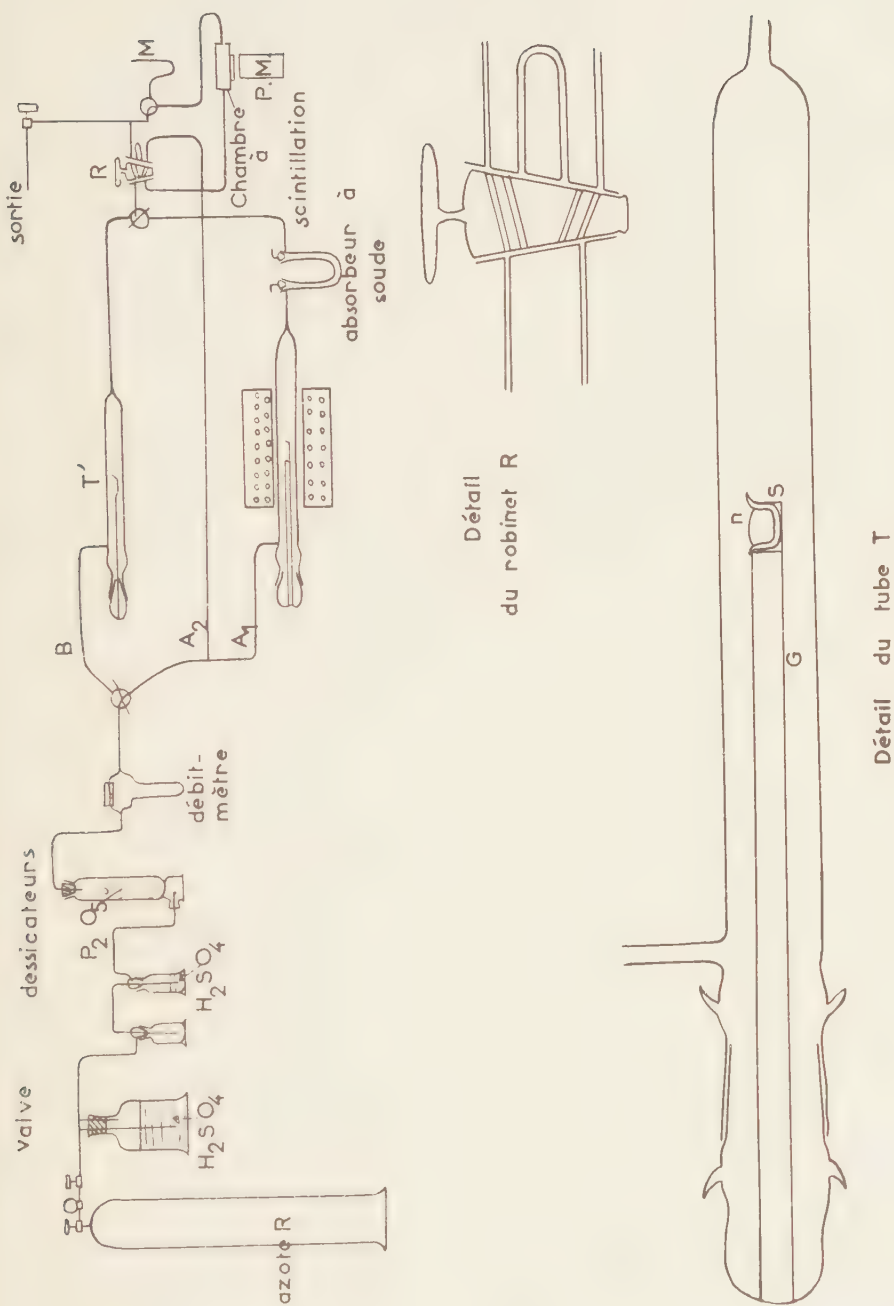


Figure 4 - Méthode du pouvoir émanateur. Schéma de l'appareillage.

De même, il est nécessaire de débarrasser la chambre à scintillation, après chaque expérience, de l'émanation qui s'y trouve, faute de quoi cette émanation y donnerait naissance à des déchets radioactifs solides qui seraient responsables, pendant les jours qui suivent, d'un bruit de fond nuisible (la période la plus longue des descendants du thoron est celle du "thorium B", ^{212}Pb , soit 10,6 H). Cette nécessité de balayage "à blanc" de l'échantillon et de la chambre explique le rôle de la dérivation A_2 et du robinet R, dont le schéma de détail sur la figure 4 suffit à indiquer le fonctionnement.

Quant à la dérivation B, elle permet de faire balayer un échantillon étalon disposé dans le tube T', étalon qui est constitué par du stéarate de baryum dopé au radiothorium. Son pouvoir émanateur est de 100 % à la température ordinaire. On peut ainsi déterminer les conditions de travail optima et, une fois ces conditions déterminées, s'assurer de la bonne tenue de l'ensemble du comptage, au début et à la fin de chaque expérience.

Enfin en aval de la chambre un manomètre sert à contrôler l'étanchéité du montage lorsqu'on y crée une légère surpression.

b) Ensemble de comptage

- le détecteur de rayonnement est constitué par une couche très mince de sulfure de zinc activé à l'argent et déposée sur un support en plexiglass.

Cette couche scintillante est observée par un photomultiplicateur 53 AVP.

Font suite à ce photomultiplicateur :

- un préamplificateur
- un discriminateur d'amplitude

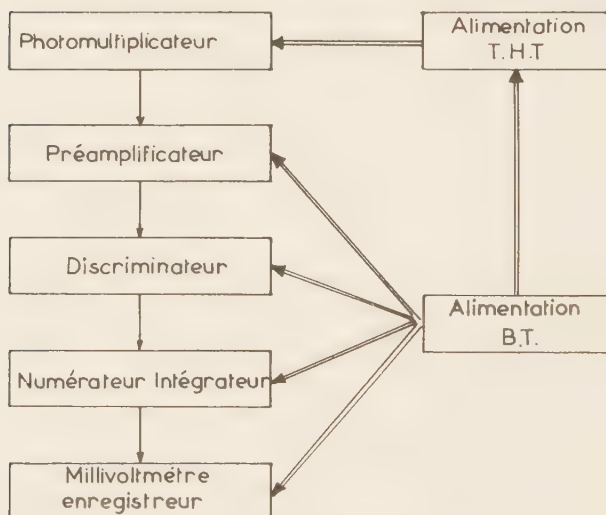


Figure 5 - Diagramme fonctionnel de l'appareil de comptage.

- un numérateur intégrateur proportionnel, dont la tension de sortie est envoyée sur une des voies d'un millivoltmètre enregistreur MECI, dont l'autre voie est connectée au thermocouple.

- d'autre part, un tiroir d'alimentation stabilisé THT type ALS 349 fournit la haute tension nécessaire au Photomultiplicateur (figure 5).

A notre avis, la détection par scintillation est préférable aux autres techniques utilisant l'ionisation du milieu gazeux, pourtant employées la plupart du temps, même dans des appareils très récents (46) (47), à cause des inconvénients rencontrés dans ce dernier cas lorsque le gaz porteur contient des impuretés gênantes pour la formation des ions (vapeur d'eau en particulier).

4) Description d'une expérience

a) Tracé des caractéristiques de l'ensemble de comptage. Il se fait une fois pour toutes avec les expériences proprement dites.

- caractéristique activité - débit du courant gazeux - Elle a l'allure indiquée par la figure 6a. Le débit choisi définitivement pour toutes les expériences ultérieures est le débit D_0 qui correspond au maximum. Nous l'avons trouvé égal à 9,5 l/h soit 158 cm³ à la minute. Comme le volume mort situé entre nacelle et chambre est d'environ la moitié, il faut en toute rigueur tenir compte d'une demi-minute d'écart entre le phénomène enregistré à la chambre et celui qui lui a donné naissance dans l'échantillon. A nos vitesses de chauffe, cette correction est faible.

- caractéristique activité - tension d'alimentation du P.M. Elle a l'allure indiquée par la figure 6b. Il est avantageux de se fixer V assez bas, et donc à consentir une activité inférieure pour être dans la région de la courbe où $\frac{dA}{dV}$ est la plus faible. Nous avons fixé V à 1000 V.

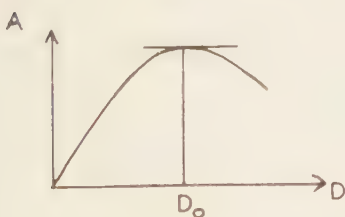


Figure 6a - Caractéristique activité débit.

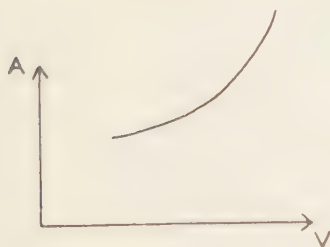


Figure 6b - Caractéristique activité-tension de la photocathode.

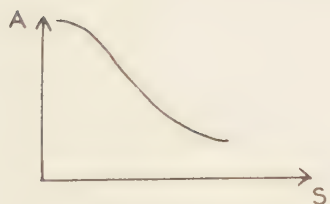


Figure 6c - Caractéristique activité-Seuil du discriminateur

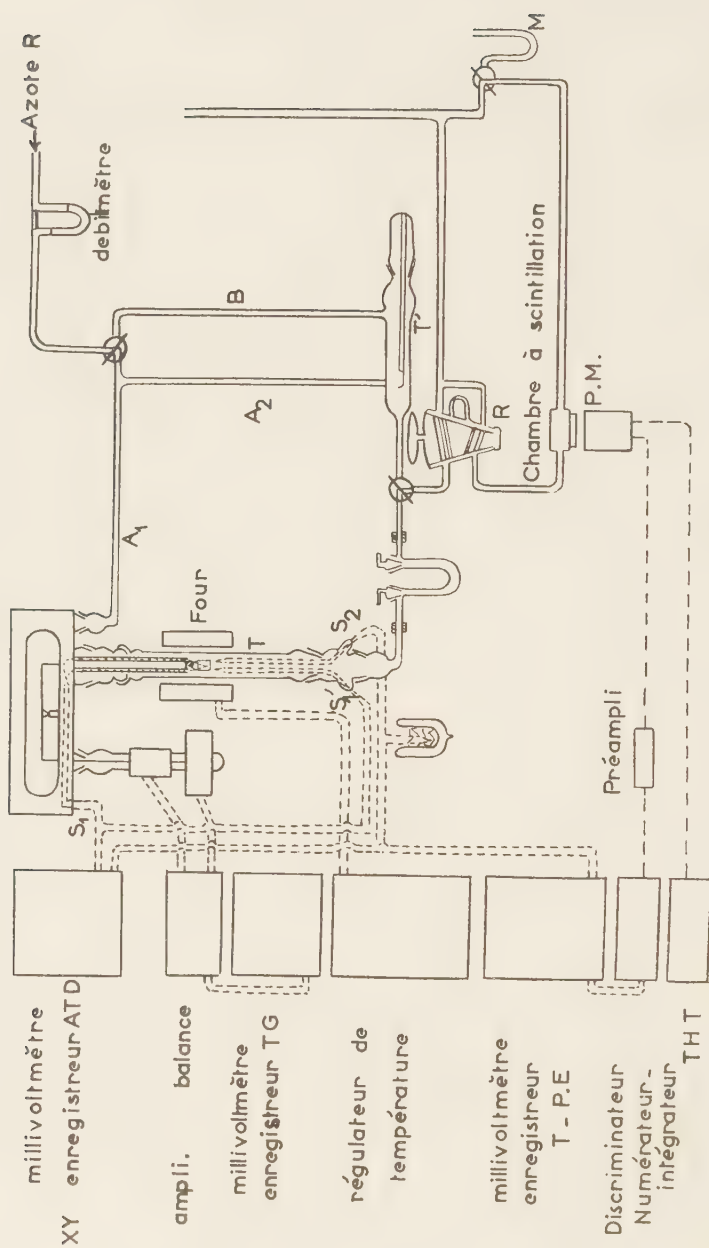


Figure 7 - Schéma de l'appareil d'étude simultanée par les trois techniques.

- caractéristique activité - seuil du discriminateur. Elle a l'allure indiquée par la figure 6c. Elle montre qu'il y a intérêt à fixer s assez bas. Nous l'avons laissé au minimum, en raison de la très faible amplitude du bruit de fond.

b) Opérations préliminaires

Les valeurs de V et de s étant ainsi déterminées une fois pour toutes, l'ensemble électronique de comptage est mis sous tension. Afin d'éviter la dérive initiale, ce chauffage doit durer 1 heure au moins avant tout comptage.

- on dispose sur le support S (figure 4) la nacelle contenant l'échantillon radioactif, le thermocouple est placé à l'intérieur de la gaine G .

- le tiroir intégrateur est calibré par comptage de la fréquence du secteur,

- on balaie l'étalon de stéarate de baryum par l'azote,

- on mesure l'activité du gaz émané de l'étalon.

Lorsque cette série d'opérations préliminaires a été menée à bien, on peut aborder l'expérience proprement dite.

c) Expérience. Après avoir balayé l'échantillon, puis dérivé le courant d'azote vers le détecteur, on met le four sous tension et on enregistre directement le pouvoir émanateur en fonction de la température.

En fin d'expérience, une nouvelle mesure d'étalon est faite pour le contrôle de la bonne tenue de l'électronique.

IV - EMPLOI SIMULTANE DES TROIS TECHNIQUES : TG, ATD, MPE

L'utilisation conjointe des trois techniques que nous venons de rappeler, est nécessaire pour l'interprétation des résultats fournis par chacune d'elles.

En effet la nature même du renseignement fourni par une méthode déterminée fait que l'information recueillie est fragmentaire.

"Pour remédier dans toute la mesure du possible aux incertitudes résultant de ces limitations, il n'est qu'une solution" écrit le professeur Prettre (3) "l'emploi simultané de plusieurs méthodes, même pour n'aboutir par des voies différentes qu'à une seule information.

Mais il ne suffit pas de recourir à de nombreuses méthodes, il faut également adapter le mieux possible chaque méthode à chaque problème examiné, et mettre en œuvre toutes les méthodes, chaque fois qu'il se peut, selon le même protocole".

Là est la difficulté : même si l'on s'entoure du maximum de précautions, la reproductibilité d'expériences successives ne peut être garantie car on est jamais certain d'opérer dans des conditions rigoureusement identiques, étant donné le très grand nombre de facteurs entrant en jeu, parmi lesquels le régime de chauffe, la composition de l'atmosphère environnante ne sont que les principaux (48).

Par contre, cette difficulté est levée si les différentes techniques d'étude sont appliquées *simultanément*, au cours d'une seule et même expérience. C'est ainsi que nous avons été amenés à réaliser l'appareil dont un schéma partiel est donné par la figure 7, sur laquelle on reconnaît les différents organes de chacune des trois techniques (49).

La figure 8 schématise le dispositif d'ATD. Tous les thermocouples sont constitués par des fils ATE-BTE. La soudure du thermocouple T_1 plonge dans la masse de l'échantillon étudié. La f.e.m. qui prend naissance entre les deux fils est opposée à la f.e.m. du couple T'_1 placé à l'extérieur de la nacelle, aussi près que possible de T_1 , sans toutefois risquer de frotter contre la nacelle. Le thermocouple T_2 en série avec une soudure plongée dans la glace fondante, mesure la température. Il est placé aussi près que possible de T'_1 . Nous avons vérifié directement sur l'enregistrement des températures indiquées par T'_1 et T_2 qu'elles sont effectivement très voisines (moins d'un degré d'écart).

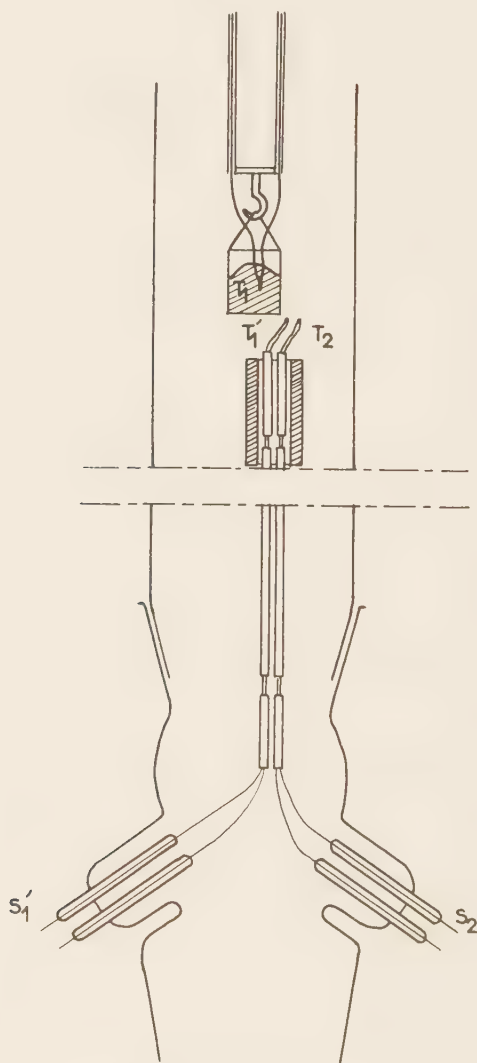


Figure 8 - Détail de la disposition des thermocouples pour l'analyse thermique différentielle.

Les fils des thermocouples T_1' et T_2 sortent de l'enceinte par des passages étanches en "covar" s_1' et s_2 . La f.e.m. différentielle attaque l'entrée "X" d'un millivoltmètre enregistreur M.E.C.I. "X-Y" (sensibilité 1 mv pour toute l'échelle). La f.e.m. correspondant à la température attaque l'entrée "Y" de cet enregistreur (250 mm de déroulement de papier = 20 mv). L'inconvénient de ce dispositif provient des asymétries du système : il y a d'une part un gradient de température entre la région occupée par le thermocouple T_1 (dans l'axe du tube par construction) et celle occupée par les deux autres thermocouples ; d'autre part T_1 est entouré du produit en expérience et d'une nacelle en pyrex alors que T_1' et T_2 se trouvent dans le gaz environnant.

Pour ne pas compliquer un montage déjà assez délicat nous avons pris notre parti de ces asymétries, et donc consenti une déviation de la ligne de base, mais après avoir fait une expérience à blanc sur un matériau inerte, en l'occurrence, la thorine. Nous trouvons ainsi une ligne de base qu'il suffit de comparer à l'enregistrement de l'expérience réelle pour obtenir les pics de l'analyse thermique. Remarquons d'ailleurs que ces pics sont déjà connus, par la technique classique d'ATD. Il s'agit donc de les retrouver, dans le domaine de température correspondant à la nouvelle expérience. L'inconvénient de la déviation de la ligne de base en est diminué d'autant.

La température en Y est celle du thermocouple T_2 , qui diffère de ΔT de la température réelle du produit. La correction est donc effectuée immédiatement à partir de l'enregistrement.

Le même appareil permet des expériences sous vide, bien entendu sans M.P.E. A cet effet, l'enceinte étanche de la balance Ugine Eyraud est vidée au moyen d'une rampe à vide classique comprenant :

- une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire de 10^{-2} mm de mercure,
- une pompe à vapeur de mercure,
- des pièges à P_2O_5 et à azote liquide.

Le vide est mesuré à l'aide d'une jauge de Mac-Leod. Sur les courbes d'ATD la déviation de la ligne de base est alors beaucoup plus importante, la nacelle recevant beaucoup plus de rayonnement que les deux thermocouples nus, et la convection n'étant plus là pour égaliser les températures :

Néanmoins, les expériences restent exploitables avec ce montage.

CHAPITRE III

CARACTÈRES GÉNÉRAUX

DE LA DÉCOMPOSITION DES DEUX SELS

PLAN

- A - Observations qualitatives.
- B - Etude de la décomposition thermique par emploi simultané de plusieurs méthodes d'étude.
 - I - Décomposition sous la pression atmosphérique.
 - II - Décomposition sous vide.
- C - Vérification analytique des mécanismes proposés.
 - I - Analyse chimique des produits solides de la décomposition.
 - II - Analyse chimique des gaz dégagés. Thermogravimétries et ATD sélectives.
 - III - Analyse radiocristallographique.
- D - Conclusions.

A - OBSERVATIONS QUALITATIVES -

I - NITRATE -

Lorsque du nitrate de thorium pentahydraté est progressivement chauffé à l'air libre, il est possible d'observer, en fonction de la température, les phénomènes suivants :

A 85° le sel commence à fondre dans son eau de cristallisation. En même temps, cette eau s'évapore et vient se condenser sur les parois du ballon. Vers 105° la température reste à peu près stationnaire, bien que la quantité de chaleur apportée par unité de temps soit la même. Aux températures supérieures, un dégagement de vapeurs rousses commence à devenir perceptible. La masse est alors biphasée (solide + liquide). Le liquide est en ébullition.

Vers 142°, il y a de nouveau une sorte de point fixe. L'ébullition se poursuit toujours, mais en raison de la consistance pâteuse prise par la masse, elle est plus pénible, et se traduit par un boursoufflement. Le dégagement de vapeurs nitreuses est de plus en plus net.

A 180°, nouveau point fixe. La masse s'est recouverte d'une croûte, mais les bulles dues au dégagement gazeux y ont créé de larges cavernes.

Au delà, le dégagement des vapeurs nitreuses se poursuit seul jusque vers 300° au moins, l'aspect du solide restant inchangé.

De telles observations demandent évidemment à être précisées, spécialement en ce qui concerne les températures stationnaires. Cependant, nous

avons repris ces observations sur les produits en cours de thermogravimétrie, et avons confirmé qu'en chauffage rapide ($2^{\circ}/\text{min}$) sous la pression atmosphérique :

1) Il y a fusion dans l'eau de cristallisation et, par conséquent, apparition d'une phase liquide.

2) la dénitruration intervient bien avant que la deshydratation ne soit achevée.

Sous vide, ou en chauffage lent ($5^{\circ}/\text{J}$) à la pression atmosphérique, nous n'avons pas observé l'apparition d'une phase liquide : l'eau de deshydratation s'échappe du solide directement à l'état de vapeur.

II - OXALATE -

A la différence du nitrate, le chauffage rapide de l'oxalate hexahydraté sous la pression atmosphérique ne fait apparaître aucune phase liquide. Vers 90° , il y a départ d'eau (condensation sur les parois froides du récipient). Aucun phénomène n'est décelable aux températures supérieures, sinon, à partir de 240° , un craquèlement progressif du solide, avec affaissement des grains les plus gros. Au delà de 300° la masse pulvérulente devient grise.

Lorsqu'on chauffe assez brutalement, et que l'air surmontant le produit est suffisamment renouvelé, on peut voir quelques particules grises devenir le siège d'une incandescence, après laquelle elles restent blanches. Audessus de 450° , le produit ne semble plus subir de décomposition.

Ainsi, sous la pression atmosphérique, on observe une déshydratation vers 90° dans nos conditions expérimentales. La réaction de décomposition semble être particulièrement intense entre 300° et 400° .

Du carbone se forme au cours de cette décomposition. La couleur grise du produit lui est due. Ce carbone peut ensuite brûler au moins partiellement au contact de l'oxygène environnant.

L'observation de la décomposition sous vide n'est pas très intéressante, sauf en ce qui concerne la formation de carbone, qui a également lieu dans ce cas.

B - ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE PAR EMPLOI SIMULTANÉ DE PLUSIEURS METHODES D'ETUDE -

I - DECOMPOSITION A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE -

Nous avons utilisé simultanément les trois méthodes de thermogravimétrie, d'analyse thermique différentielle et de pouvoir émanateur, grâce à l'appareil décrit dans le chapitre précédent.

1) Décomposition thermique du nitrate de thorium pentahydraté.

Les courbes de la figure 9 ont été obtenues au cours d'une seule et même thermolyse, effectuée en montée linéaire à $2^{\circ}/\text{min}$.

Nous remarquons dès l'abord que la courbe thermogravimétrique est constamment décroissante, sans palier horizontal signalant des phases intermédiaires stables. Cependant il existe des inflexions à tangente plus ou moins inclinée :

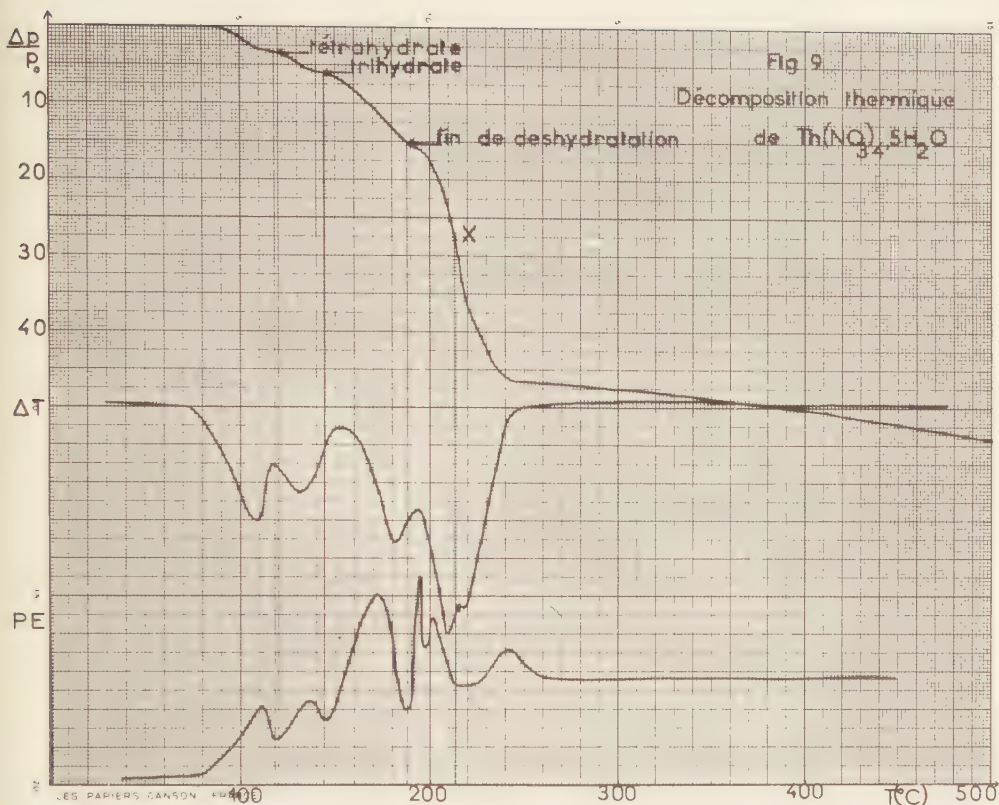


Figure 9 - Décomposition thermique de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sous azote. Vitesse de chauffe : $2^{\circ}/\text{min}$.

- à 118° , pour une perte de poids correspondant à une molécule d'eau (3,16 %).
- à 144° , pour une perte de poids correspondant à deux molécules d'eau.
- à 188° pour une perte de poids supérieure aux 5 molécules d'eau.

Les deux premiers points indiquent donc la formation transitoire du tétra et du trihydrate. Mais la dénitrification commence avant que la deshydratation soit achevée, ainsi que nous l'avons observé directement et le troisième point ne correspond pas à la formation d'un nitrate anhydre mais à un changement de mécanisme, la dénitrification prenant le pas sur la deshydratation.

Au-delà, la courbe thermogravimétrique se poursuit sans accident jusqu'à 500° , température à laquelle est à peu près atteint le palier de la thorine.

Les enregistrements d'ATD et de MPE permettent de nous prononcer sur la réalité des étapes réactionnelles que nous venons d'envisager. Ces

etapes, en effet, se marquent dans ces deux cas non plus par une courbe monotone, mais par des pics qui composent en quelque sorte le "spectre" de la réaction.

Voici comment se correspondent les 3 enregistrements (figure 10). Le début de la perte de poids (point A de la TG) correspond au début de l'absorption de chaleur (point a de l'ATD) et au début de l'augmentation de pouvoir émanateur (point α de la MPE). La fin de la réaction est marquée par le point B sur la courbe thermogravimétrique, qui est à la même température que le point β , fin du pic de PE. Par contre, la fin du pic d'ATD correspond à une température identique pour l'échantillon et le thermocouple de référence. Mais la réaction a cessé en un point b compris entre le maximum du pic (point où la chaleur absorbée par la réaction est égale à celle fournie par le four) et c.

Ce point b, en général inconnu sur les courbes d'ATD, est dans notre cas déterminé, puisqu'il doit avoir la même abscisse que B et β .

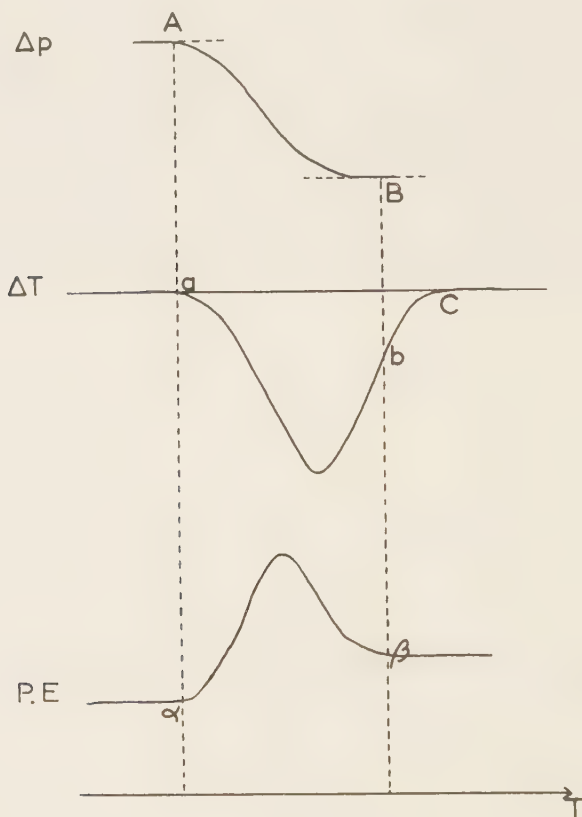


Figure 10 - Correspondance entre TG, ATD et MPE.

Remarque

En dehors de tout changement brusque de texture ou de structure, le pouvoir émanateur, lié en particulier au coefficient de diffusion, croît avec la température. Mais cette variation est en général très faible aux températures auxquelles nous opérons.

Gardant ces considérations générales présentes à l'esprit nous sommes en mesure de relier entre elles les courbes de la figure 9, pour chaque étape réactionnelle.

a) Déshydratation penta → tétra

Le point A de la thermogravimétrie est à 90°C, le point a de l'ATD à 73° et le point α du P.E. à 79°.

Cette anomalie, par rapport à ce que nous venons d'annoncer, peut s'expliquer par la fusion du nitrate dans son eau de cristallisation. Cette fusion, tout en se traduisant évidemment par un phénomène endothermique et une augmentation de pouvoir émanateur, ne donne pas lieu à une évaporation (donc à une perte de poids) immédiate.

Le point B est atteint à 118°. Il correspond bien cette fois au point β , et le point b correspondant est à l'extremum séparant deux pics d'ATD. C'est évidemment parce que le tétrahydrate a une existence transitoire dans les conditions où nous opérons, et se déshydrate aussitôt.

b) Déshydratation tétra → tri

Pour cette raison, les points initiaux A, a, α de cette réaction sont confondus avec les points finaux B, b, β de la réaction précédente. Cette deuxième déshydratation est achevée, dans les conditions du moment, à 144°.

c) Fin de la déshydratation. Début de la dénitruration.

Cette étape est caractérisée, d'une part par une perte de poids limitée par le palier du trihydrate et une inflexion à 188°, qui ne correspond pas au nitrate anhydre, d'autre part par un pic d'ATD et un pic de P.E. Quoiqu'elle ne mène pas à un composé défini, cette étape est donc bien distincte.

d) Réaction de dénitruration.

La dénitruration se traduit par une courbe thermogravimétrique sans accident. Cependant, ce doit être une réaction complexe, car il lui correspond 2 pics d'ATD et 3 de P.E. Il est probable qu'il faille rattacher le premier pic de pouvoir émanateur, qui n'a pas de correspondant en ATD, à un changement textural du solide en début de décomposition (craquèlement de la surface) alors que les deux autres, qui correspondent à ceux de l'ATD, seraient imputables à des changements de structure. La température de 213° qui marque la fin du deuxième pic de P.E., est celle d'un point X de la thermogravimétrie, pour lequel $\frac{\Delta P}{P_0} = 28 \%$.

Cette perte relative ne correspond pas à un composé intermédiaire simple et c'est normal puisque la courbe thermogravimétrique montre qu'en tout état de cause, un tel composé n'a qu'une existence transitoire et se trouve toujours mélangé à du nitrate anhydre et à de la thorine.

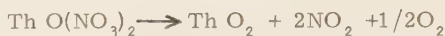
Il est probable que la dénitruration n'a pas lieu uniquement selon :



mais qu'il y a parallèlement formation de nitrate de thoryle selon :



immédiatement suivie de :



Rappelons que cette formation intermédiaire de nitrate de thoryle avait déjà été soupçonnée par CHAUVENET et SOUTEYRAND-FRANCK (14).

2) Décomposition thermique de l'oxalate de thorium hexahydraté

Les courbes de la figure 11 ont été obtenues au cours d'une seule et même expérience menée à 3°/min. La perte de poids commence, dans nos conditions expérimentales, à 66°. Il y a corrélativement début de pics d'ATD et de MPE. Le pic de MPE se termine à 128°, température à laquelle est atteint un palier de poids pour lequel $\frac{\Delta p}{p_0} = 14,0 \%$. La phase qui prend naissance est donc le dihydrate $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ce composé est stable jusqu'à 176°, température à laquelle deviennent perceptibles une nouvelle diminution de poids et un nouvel effet endothermique.

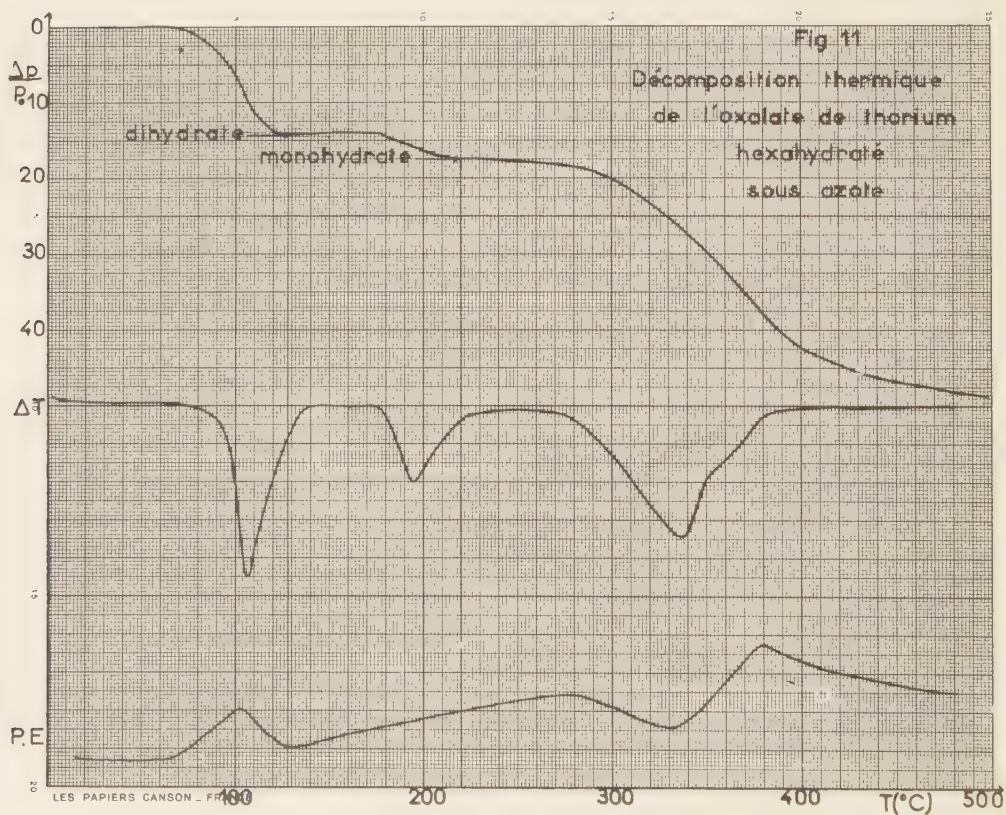
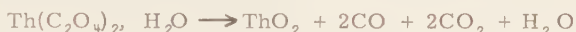


Figure 11 - Décomposition thermique de l'oxalate de thorium hexahydraté sous azote. Vitesse de chauffe : 3°/min.

A 220° est atteint un second palier de poids correspondant à $\frac{\Delta p}{p_0} = 17,5 \%$, soit au monohydrate $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cependant la courbe de P.E. est continue et lentement croissante depuis 128°. Ceci tient peut-être au fait que les systèmes cristallins des hydrates di et mono sont voisins et qu'en conséquence, le changement de structure correspondant n'est pas brutal. Notre courbe de P.E. est en tous cas en accord avec celle de BORN (27), qui ne révélait pas non plus le départ des deux dernières molécules d'eau.

Le palier de poids du monohydrate est en fait faiblement incliné ce qui montre que ce sel subit, entre 220° et 260° une légère décomposition.

A 260°, cette décomposition devient plus importante, et la courbe thermogravimétrique est constamment décroissante. Elle n'est plus marquée par aucun accident jusqu'au palier de la thorine, atteint au-delà de 500°. On ne décèle donc sur la courbe thermogravimétrique aucune phase intermédiaire entre le monohydrate et la thorine. En particulier, l'oxalate anhydre passe inaperçu. Il en est de même pour la courbe d'ATD. La courbe de P.E. montre pourtant que la réaction :



a lieu en deux étapes, l'une de déshydratation prépondérante, et l'autre de décarbonatation prépondérante. Mais la température (330°), qui limite ces deux étapes correspond à un poids inférieur à celui du sel anhydre.

En résumé, l'étude de la décomposition sous la pression atmosphérique (dans un courant d'azote, gaz porteur de la M.P.E.) nous a permis de détecter les phases intermédiaires suivantes, séparées par des étapes réactionnelles caractérisées :



Chacune des 3 méthodes employées simultanément apporte des renseignements complémentaires, et leur ensemble permet une analyse fine de la réaction.

A cet égard, la M.P.E. joue par rapport à l'ATD un rôle bien distinct. Certains pics de M.P.E. n'ayant pas d'analogues en ATD indiquent des changements de texture du produit (cas du nitrate).

Remarque

L'interprétation des pertes de poids subies par un sel au cours de déshydratations successives est classique à partir du schéma de la figure 1 lorsque l'eau se dégage du cristal à l'état gazeux, et c'est le cas pour $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Mais ce schéma ne suffit plus dans le cas du nitrate, puisqu'il apparaît une solution aqueuse de nitrate de thorium. Il faut alors considérer l'espace rapporté aux trois variables p , T , et c (composition du système). Lorsque l'on chauffe $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ la variance est d'abord 1, et on se déplace sur la droite perpendiculaire au plan p , c , correspondant au sel initial. Lorsque le sel fond, il y a apparition d'une phase liquide et comme on est en présence de vapeur d'eau le nombre des constituants indépendants passe à 2, le nombre de facteurs de l'équilibre à 2, et le nombre de phases

à 3, la variance est donc égale à 1 le point figuratif du système se déplace sur une courbe, limitée au domaine du tétrahydrate. Au moment où il commence à se former du $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, la variance s'annule, il y a donc un point fixe jusqu'à ce que tout le pentahydrate soit transformé, et ainsi de suite.

II - DECOMPOSITION SOUS VIDE (10^{-5} mm de mercure)

Dans ce cas nous ne pouvons plus utiliser simultanément que la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle.

1) Nitrate de thorium (figure 12)

La deshydratation commence à température plus basse que sous pression atmosphérique (60° au lieu de 90°), et elle se fait en 2 étapes : la première concerne les deux premières molécules d'eau, la deuxième les trois restantes. Aucune de ces étapes ne mène à un hydrate défini, la dénitruration démarrant presque aussitôt. Cette dénitruration elle-même a lieu en deux étapes, marquées chacune par une pente différente de la courbe thermogravimétrique. Le pic

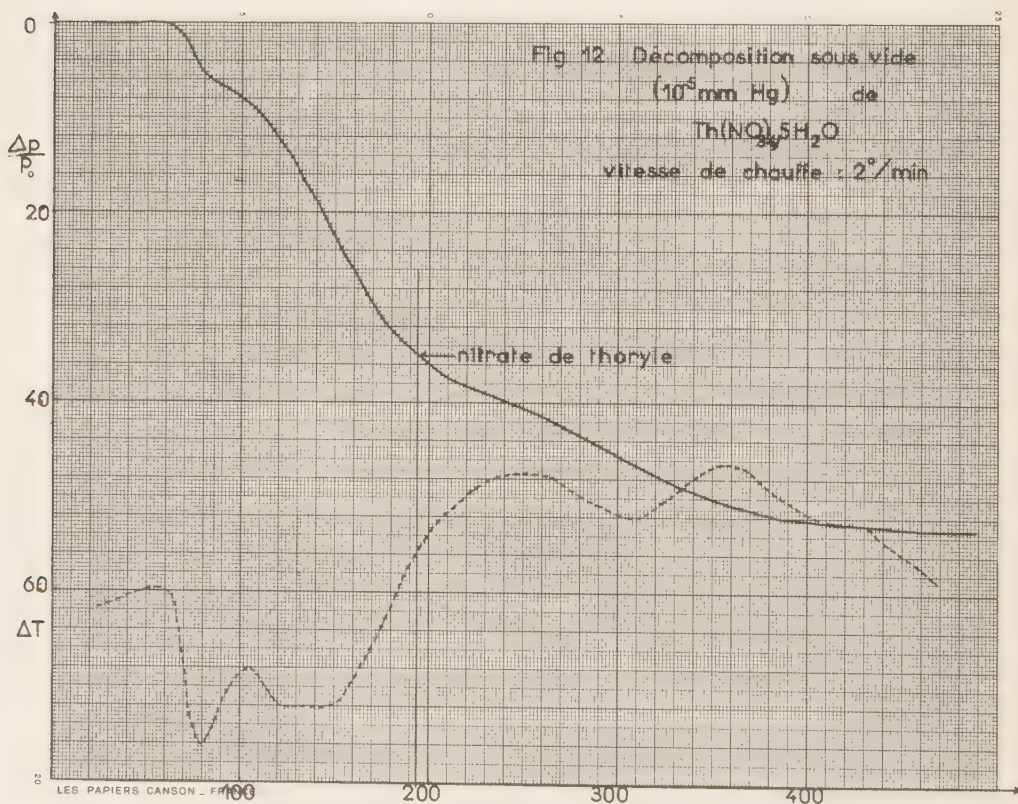


Figure 12 - Décomposition sous vide (10^{-5} mm Hg) de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vitesse de chauffe : $2^\circ/\text{min}$.

d'A.T.D de la première recouvre le deuxième pic de déshydratation. Cette première étape pourrait être $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \rightarrow \text{ThO}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ et la seconde qui correspond à un pic d'ATD distinct, $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{ThO}_2 + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$.

2) Oxalate de thorium (figure 13)

La déshydratation de l'oxalate hexahydraté a lieu dès que l'on fait le vide sur le sel à la température ambiante. Elle se traduit évidemment par un effet endothermique prononcé. Ainsi qu'il a été déjà signalé (23), elle dépasse le stade dihydrate dès la température ordinaire, si l'on attend suffisamment longtemps (quelques heures). C'est ce qui explique que ni la courbe thermogravimétrique, ni la courbe d'ATD ne mettent en évidence de phase intermédiaire entre l'hexahydrate initial et l'oxalate anhydre obtenu vers 220°. Du fait que l'oxalate anhydre est obtenu à une température plus basse que sous air, sa stabilité se traduit par un palier qui se prolonge jusqu'à 280°.

Au-delà de cette température, la décarbonatation commence et donne lieu à un pic endothermique. A 360° une inflexion de la courbe permet de supposer qu'il se forme transitoirement du carbonate selon la réaction :

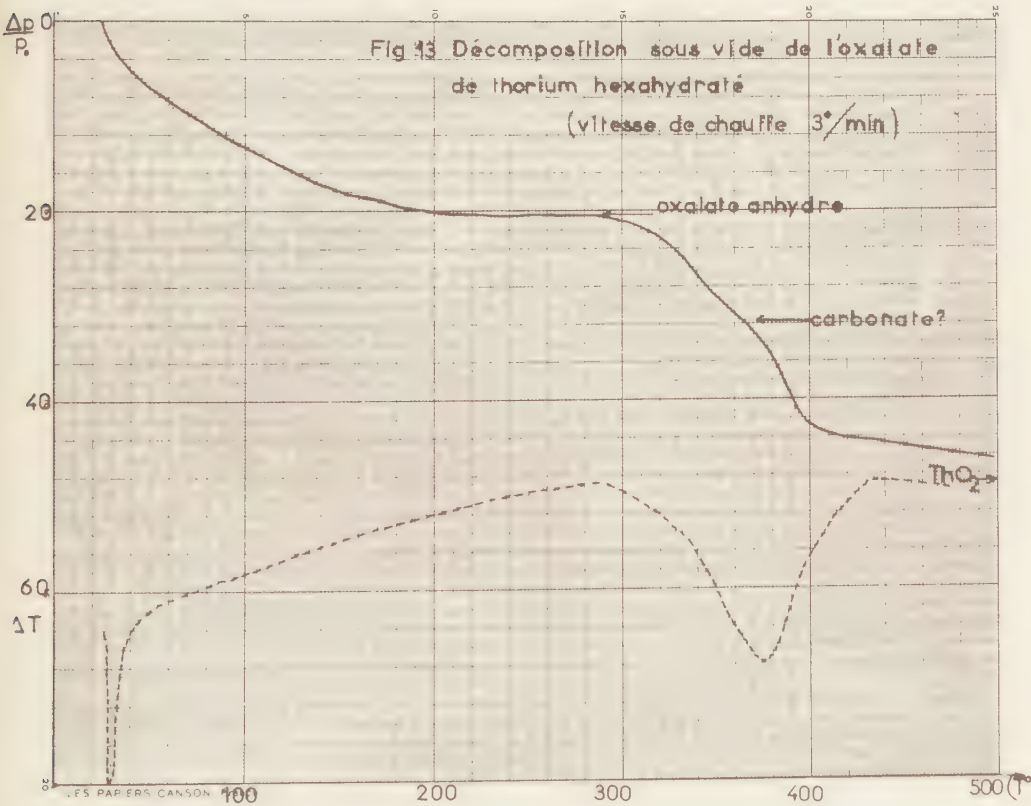
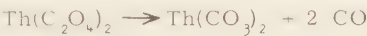
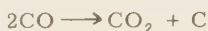


Figure 13 - Décomposition sous vide de l'oxalate de thorium hexahydraté (vitesse de chauffe 3°/min.).

Le poids correspondant à la thorine n'est obtenu qu'au delà de 500°.

Le produit final est franchement coloré en brun, très vraisemblablement par du carbone provenant de la dismutation



déjà invoquée par OTT (50) dans une étude sur la décomposition de l'oxalate de sodium.

L'expérience étant faite dans une nacelle cylindrique, on constate d'ailleurs que le produit est plus foncé en surface qu'au fond de la nacelle, ceci en raison de la diffusion de l'oxyde de carbone. Il est à noter qu'en principe le vide ne favorise pas la dismutation de CO. Il faut donc supposer qu'il y a un gradient de pression considérable entre les pores de l'échantillon et l'extérieur, et que la dismutation a lieu à l'intérieur des pores.

En résumé, l'étude sous vide ne fait apparaître qu'une nouvelle phase : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ anhydre.

En effet, en raison de l'abaissement de la pression partielle de vapeur d'eau tous les équilibres de déshydratation sont déplacés vers le sel anhydre, qui est effectivement obtenu lorsque la décomposition proprement dite ne commence pas avant que la déshydratation ne s'achève. C'est le cas pour l'oxalate, mais non pour le nitrate.

C - VERIFICATION ANALYTIQUE DE MECANISMES PROPOSES -

I - ANALYSE CHIMIQUE DES PRODUITS DE DECOMPOSITION -

Les résultats précédents étant acquis, il nous fallait d'abord vérifier que les formules des phases intermédiaires, introduites jusqu'ici sans autre justification que les pertes de poids correspondantes, sont bien en accord avec leur composition chimique. A cette fin, nous avons interrompu les thermogravimétries aux températures voulues, "trempé" l'échantillon par refroidissement rapide, et dosé les divers constituants, comme indiqué au chapitre II.

1) Décomposition du nitrate de thorium

a) A l'air à 2°/min. (figure 9).

Il est à noter que le point où la chauffe doit être arrêtée n'est pas déterminé de manière très précise si l'on se contente de suivre la réaction par thermogravimétrie parce que, ainsi que nous l'avons vu, même aux vitesses réduites de chauffe, les phases intermédiaires ne donnent pas lieu à des paliers nets. C'est pourquoi nous avons opéré par thermogravimétrie et M.P.E. conjoints, le point β de fin d'étape réactionnelle (figure 10) étant toujours net sur l'enregistrement du pouvoir émanateur.

Voici les résultats trouvés :

	nb d'ions NO_3^- par g ($\cdot 10^3$)		% H_2O	
	Calculé	trouvé	calculé	trouvé
produit obtenu à 118° tétrahydrate	7,25	$7,12 \pm 0,07$	13,0	$14,2 \pm 0,1$
produit obtenu à 144° trihydrate	7,49	$7,43 \pm 0,07$	10,1	$9,9 \pm 0,1$
produit obtenu à 188° nitrate anhydre	8,33	$7,18 \pm 0,07$	0,0	
produit obtenu à 213° $\text{ThO}(\text{NO})$	5,38	$3,60 \pm 0,04$	0,0	$2,1 \pm 0,02$

Les dosages confirment donc de manière assez satisfaisante la réalité des phases que nous avons fait intervenir, à l'exception de la proportion de NO_3^- dans le produit obtenu à 213° , qui est inférieure à celle que l'on calcule d'après la perte de poids. Nous attribuons cet écart au fait que le produit a continué à se décomposer au cours du refroidissement. C'est évidemment là une erreur systématique due au procédé de dosage discontinu.

On peut évaluer cette erreur de la manière suivante : soit p_f le poids mesuré à la thermobalance de l'échantillon au moment où le chauffage est coupé, et p'_f le poids de l'échantillon déterminé à la balance ordinaire, avant le dosage.

p'_f diffère de p_f pour deux raisons :

1) le produit a continué à se décomposer au cours du refroidissement. Soit u la perte de poids qui en résulte.

2) le produit a fixé un gaz atmosphérique (essentiellement de la vapeur d'eau) entre le moment où on le retire de l'appareil et le moment où il est pesé.

Soit v le gain de poids qui en résulte

$$p_f - p'_f = u - v$$

Deux cas sont alors à distinguer :

1) Analyse d'un hydrate

u et v correspondent respectivement à une perte et à un gain en eau. L'erreur due à l'évolution de l'échantillon sur le dosage en eau est

$$\frac{u - v}{p_f} = 1 - \frac{p'_f}{p_f}$$

de l'ordre de 0,02 dans le cas de l'analyse du trihydrate, inférieure à l'erreur expérimentale due à la méthode de dosage. Le dosage des ions NO_3^- n'est pas affecté dans ce cas par l'évolution de l'échantillon, le nombre d'ions par gramme étant évidemment calculé par rapport à p_f et non par rapport à p'_f .

2) Analyse d'un échantillon en cours de dénitruration.

u est alors essentiellement une perte en



v un gain en eau

v est déterminé par le dosage Fischer sur le produit,

u peut être atteint en continuant à enregistrer le poids de l'échantillon au cours du refroidissement. Dans le cas de l'analyse de l'échantillon obtenu à 213°,

$$v = 2 \text{ mg}$$

$$u = 10,5 \text{ mg}$$

$$u - v = 8,5 \text{ mg}$$

Or

$$p_f = 103,0 \text{ mg}$$

$$p'_f = 95,2 \text{ mg}$$

$$p_f - p'_f = 7,8 \text{ mg.}$$

en accord convenable avec u-v. Or la perte u = 10,5 mg correspond à la décomposition de $194,10^{-3}$ ions NO_3^- qu'il faut donc ajouter aux $342,10^{-3}$ ions NO_3^- trouvés dans l'échantillon de poids p'_f , on arrive ainsi au total de $5,36,10^{-3}$ ions NO_3^- dans $p_f = 103 \text{ mg}$ de produit, soit à un nombre d'ions NO_3^- par gramme égal à $5,20,10^{-3}$ voisin de la valeur correspondant au point où s'est arrêté le chauffage. Ce calcul vérifie simplement la thermogravimétrie en montrant que les ions NO_3^- trouvés par analyse sont ceux qui n'ont pas donné lieu à une perte de poids.

b) Décomposition sous vide à 2°/min. (figure 12)

	nombre d'ions NO_3^- par g.(10^3)		% H_2O	
	calculé	trouvé	calculé	trouvé
produit obtenu à 86° trihydrate	7,49	$7,34 \pm 0,07$	10,1	$9,74 \% \pm 0,1$
produit obtenu à 131°		$6,72 \pm 0,07$		$6,2 \pm 0,06$
produit obtenu à 194° Th $\text{O}(\text{NO}_3)_2$	5,38	$5,32 \pm 0,05$	0,0	traces

Les analyses confirment donc aux erreurs expérimentales près que

1° à 86° le solide a déjà subi une légère dénitruration par rapport au trihydrate.

2° à 131°, température qui correspond à une perte de poids égale l'eau totale présente dans le sel initial, il reste encore 31,7 % de l'eau initiale.

3° à 194°, le solide en cours de décomposition a une formule voisine de celle du nitrate basique.

2) Décomposition de l'oxalate

En raison de l'insolubilité dans le méthanol des phases obtenues, nous n'avons pas utilisé la méthode de Fischer. Voici les résultats donnés par le dosage de l'ion C_2O_4 .

a) Décomposition à l'air à 3°/min (figure 11)

	nb d'ions C_2O_4 par g ($\cdot 10^3$)	
	Calculé	trouvé
produit de 128 à 176° dihydrate	4,504	4,49 ± 0,05
produit obtenu à 240°		4,56 ± 0,05
monohydrate	4,695	

Les résultats expérimentaux concordent convenablement avec la composition des hydrates. La valeur un peu faible trouvée pour l'échantillon obtenu à 240° peut s'expliquer, soit par un début de décarbonatation, soit par une réhydratation entre l'arrêt de la chauffe et le moment du dosage.

b) décomposition sous vide à 3°/min. (figure 13).

Nous avons trouvé à 240°, donc pour le palier de la courbe thermogravimétrique un nombre d'ions $C_2 O_4^{2-}$ par gramme égal à $4,88 \cdot 10^{-3}$, en bon accord avec la valeur théorique correspondant au sel anhydre, $4,902 \cdot 10^{-3}$.

Cependant, la décarbonatation est complexe : D'une part il y a formation possible de carbonate, ainsi que nous l'avons dit ; d'autre part, en chauffant jusqu'à 385° nous avons pu confirmer l'observation de GÜNTHER et REHAAG (29): lorsque l'échantillon obtenu à cette température et trempé est traité par une solution sulfurique de sulfate de titane, il se développe au contact du solide une couleur orangée. Lorsqu'on traite le même échantillon par une solution acide d'iodure de potassium, il y a jaunissement de la solution et on caractérise l'iode formé par bleuissement de l'emploi d'amidon.

Cela semble confirmer la formation en faible quantité, vraisemblablement par une réaction parallèle, d'un peroxyse. Nous n'avons pas pu mettre en évidence cette réaction dans la décomposition sous air.

En résumé, l'analyse chimique quantitative des échantillons obtenus par décomposition partielle, suivie d'un refroidissement aussi rapide que possible, confirme convenablement les étapes réactionnelles mises en évidence par les 3 techniques utilisées. Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques déduites des courbes sont explicables par l'évolution que subit l'échantillon entre le moment où s'arrête la chauffe et celui où le dosage a lieu. Cette cause d'erreur systématique disparaîtrait avec un dosage continu.

II - ANALYSE CHIMIQUE DES GAZ DEGAGES PAR THERMOGRAVIMETRIE ET ATD SELECTIVES.

Le dosage continu est possible sur les gaz dégagés, à condition de trouver un réactif sélectif pour chacun d'eux, et une méthode qui permette de suivre de manière continue le changement que subit ce réactif. C'est ainsi que de tous les gaz produits par la décomposition des sels de thorium étudiés.

seule la vapeur d'eau est absorbée par l'anhydride phosphorique, à la température ordinaire. L'augmentation de poids d'un échantillon d'anhydride phosphorique placé au sein des gaz dégagés caractérisera donc une réaction de déshydratation.

L'emploi de la thermobalance pour la mesure de cette augmentation de poids allie l'avantage de la précision à celui de l'enregistrement continu. On réalise ainsi une thermogravimétrie sélective pour la vapeur d'eau dégagée.

Par ailleurs, il est intéressant de mettre à profit la possibilité que nous avons de mesurer la température au sein de l'échantillon pesé, également lorsque celui-ci est de l'anhydride phosphorique, dont l'hydratation se traduit

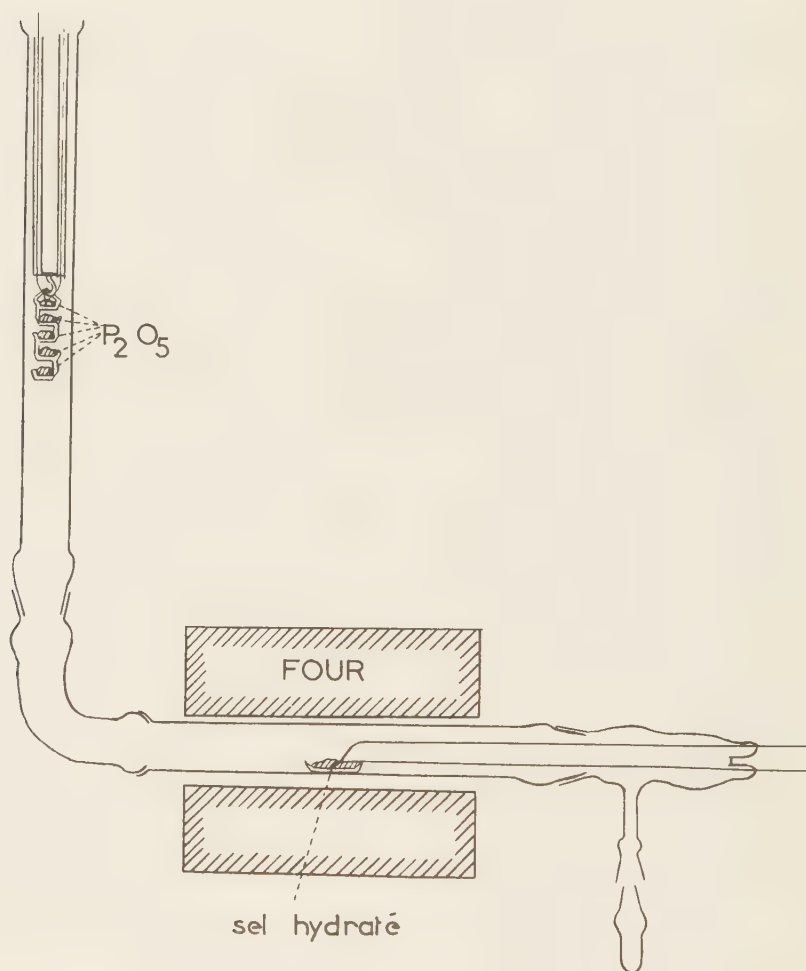


Figure 14.

par une élévation de température. Si l'on porte la différence ΔT de température entre l'anhydride phosphorique et le milieu ambiant, en fonction de la température T du sel chauffé, ce que fait automatiquement l'enregistreur "X, Y", on obtient une courbe d'ATD sélective, puisqu'elle ne concerne que la déshydratation.

Rien n'empêche enfin, lorsque l'on opère sous courant d'azote, d'utiliser un échantillon de sel de thorium dopé, et d'enregistrer simultanément le pouvoir émanateur : on voit alors immédiatement quels sont les pics de pouvoir émanateur qui correspondent aux déshydratations successives.

Grâce au montage de la figure 14 où la nacelle contenant P_2O_5 est constituée de plusieurs plateaux superposés de diamètre presque égal au diamètre intérieur du tube, on peut étudier la déshydratation et déterminer en particulier la température à laquelle elle se termine.

Mais on peut aussi déterminer la température à laquelle commence la décomposition proprement dite (dénitration ou décarbonatation), en suspendant à la nacelle contenant l'anhydride phosphorique une nacelle contenant l'un des deux sels étudiés ou inversement, la seule nacelle chauffée étant évidemment celle contenant l'hydrate salin (figure 15). Tant que le sel ne subit que la déshydratation il ne doit y avoir aucune variation de poids de l'ensemble. On peut également utiliser à cette fin le montage de la figure 14 en utilisant aux lieu et place de P_2O_5 de la chaux sodée. Ce réactif n'étant pas sélectif, il faut éliminer l'eau en interposant entre le sel en cours de décomposition et la chaux sodée de l'anhydride phosphorique déposé sur de la laine de verre. Avec cette technique, nous n'avons obtenu de résultats nets que dans le cas du nitrate.

Du point de vue expérimental, les manipulations sont délicates à mener à bien, les réactifs devant conserver leur pouvoir absorbant jusqu'à la fin de l'expérience. Or ils n'absorbent les gaz que par leur surface extérieure dont il importe d'éviter la pollution. Cela exige de grandes précautions, en particulier pour P_2O_5 dont l'emploi nécessite la dessiccation très soignée des diverses pièces en pyrex du montage, ainsi que, le cas échéant, du gaz circulant dans l'appareil.

D'autre part, il faut être sûr que les premiers stades de la déshydratation de nos produits ne modifient pas la surface de P_2O_5 au point de rendre impossible l'absorption de l'eau dégagée par la suite. A cette fin, nous laissons après chaque expérience la nacelle d'anhydride phosphorique exposée à l'air humide pour voir si elle accuse encore une augmentation de poids et une élévation de température. Voici nos résultats

1) Décomposition sous courant d'azote sec.

a) nitrate. La figure 16 donne, en fonction de la température, l'augmentation de poids Δp et l'élévation de température de l'anhydride phosphorique utilisé selon le schéma de la figure 14.

On constate que le départ de l'eau de cristallisation du pentahydrate se fait, dans les conditions du moment, en deux stades bien marqués

Deux molécules sont parties à 112° , et les trois autres à 180° . Il y a donc passage par le trihydrate à 112° et la déshydratation est terminée à 180° .

La figure 17 donne, en fonction de la température, la diminution de poids de l'équipage de la figure 15 ainsi que le pouvoir émanateur du nitrate.

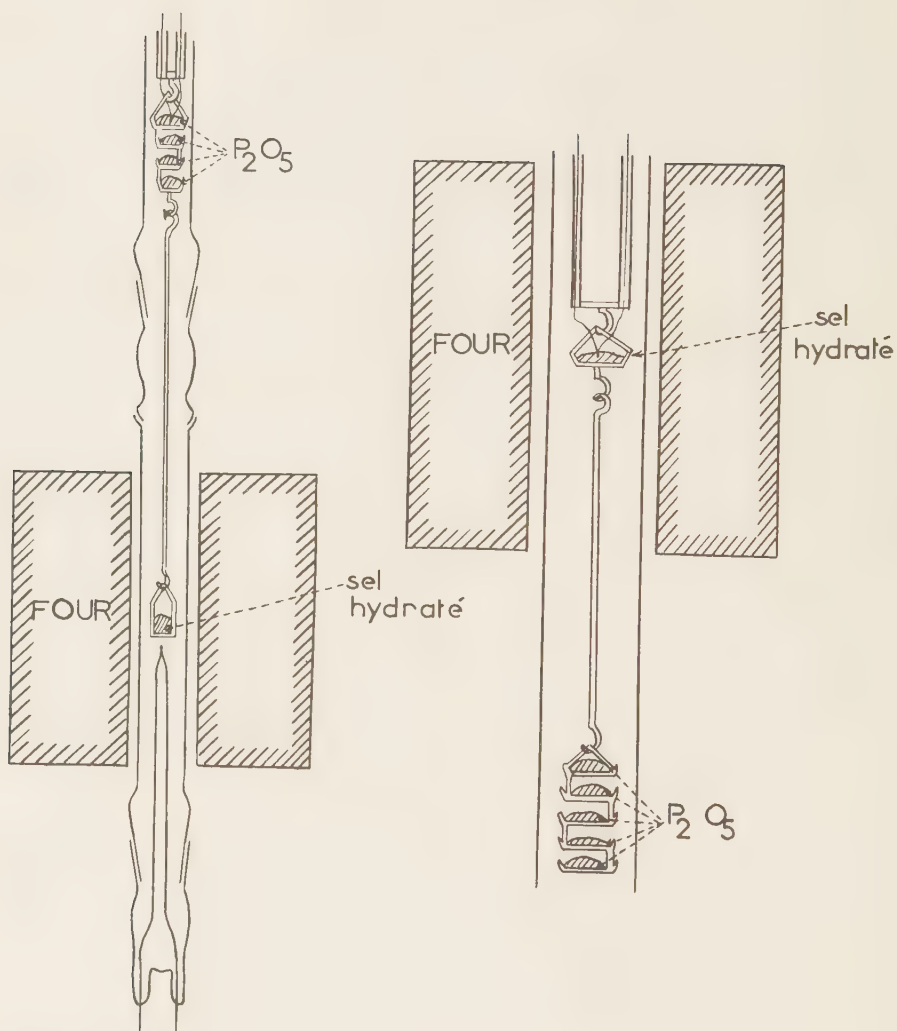


Figure 15

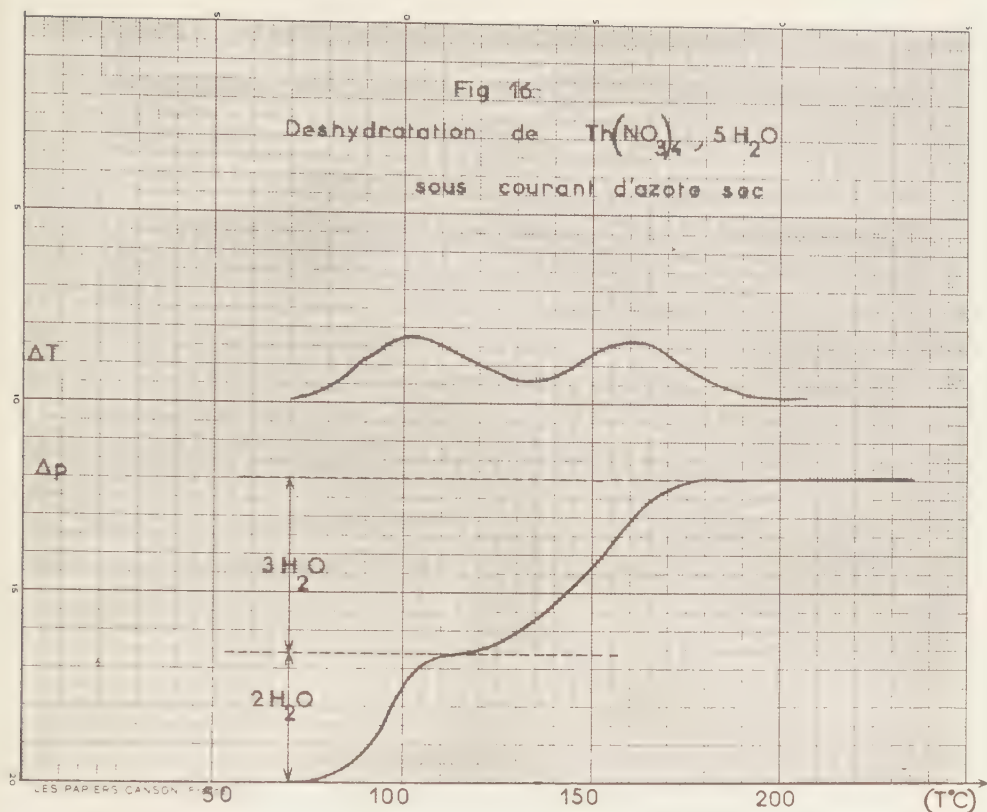


Figure 16 - Déshydratation de $\text{Th}(\text{NO}_3)_{3/4} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote sec.

On remarque les deux pics de P.E. dus à la déshydratation, à 100° et à 165° . Mais on note surtout que dès 135° , c'est-à-dire bien avant que la déshydratation ne soit terminée, il y a diminution de poids de l'ensemble nitrate + P_2O_5 . Le même résultat est apporté par le montage de la figure 14, lorsque la chaux sodée remplace l'anhydride phosphorique.

Nous en concluons qu'il ne peut y avoir déshydratation complète du sel sans qu'il y ait corrélativement dénitruration. Il n'est donc pas possible dans ces conditions d'obtenir, même transitoirement, le nitrate anhydre. Il reste à expliquer pourquoi, dans ces expériences, le tétrahydrate passe tout-à-fait inaperçu, et pourquoi le trihydrate est obtenu dès 112° , alors que les thermogravimétries précédentes le signalaient à 144° .

Nous avons pensé que cela était dû à l'abaissement de la pression partielle de vapeur d'eau du gaz porteur. En effet, dans la thermogravimétrie sélective, l'azote est très soigneusement desséché, et il est admis par le bas du tube laboratoire. Au contraire, dans les expériences antérieures, l'azote est admis par le coffre de la thermobalance (pour diminuer l'influence du volume mort dans la M.P.E.). Or ce coffre est très difficile à dessécher complètement, et l'azote qui y circule se charge suffisamment d'humidité

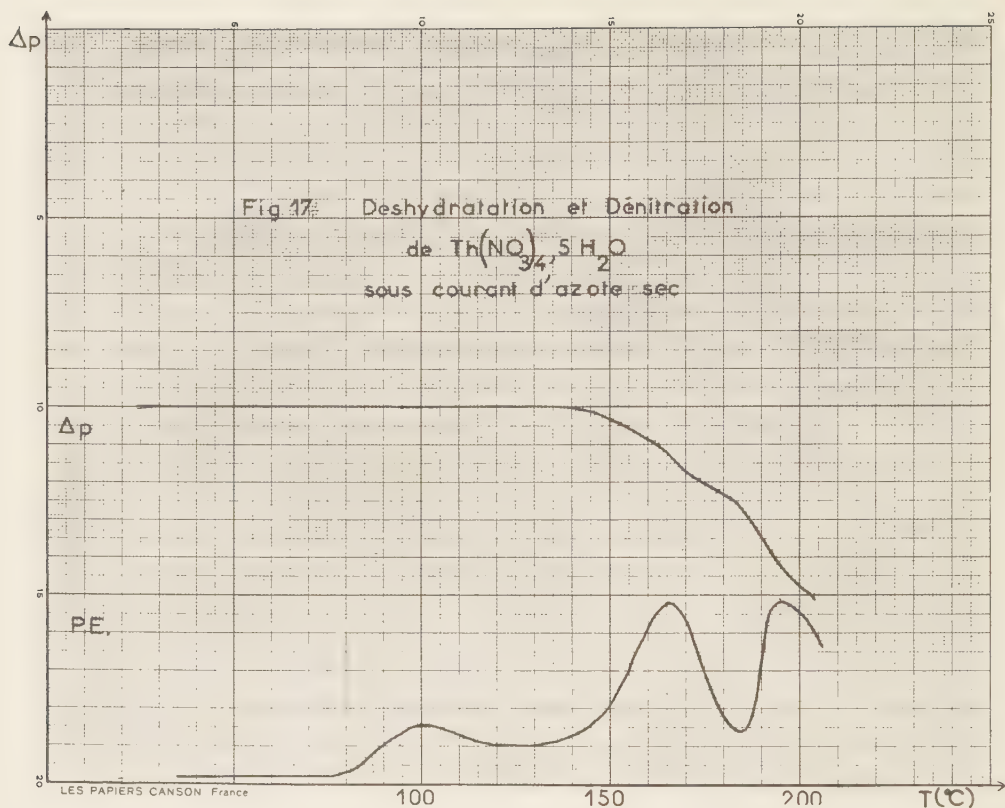


Figure 17 - Déshydratation et dénitration de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote sec.

pour que les équilibres de déshydratation, qui correspondent à des pressions de vapeur d'eau très faibles, soient déplacés vers les hydrates supérieurs.

A titre de confirmation, nous avons opéré une thermogravimétrie simple sur le nitrate pentahydraté en admettant l'azote sec non plus à travers le coffre de la balance, mais par le bas du tube laboratoire comme dans les thermogravimétries sélectives.

Nous avons alors obtenu une courbe thermogravimétrique sur laquelle, effectivement, le trihydrate se traduit par une inflexion vers 120° (figure 32).

Nous trouvons ainsi un exemple de l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la décomposition d'un hydrate, et nous en reparlerons au chapitre suivant.

b) oxalate. La figure 18 donne, en fonction de la température, l'augmentation de poids Δp et l'augmentation de température ΔT pour la nacelle de P_2O_5 pesée seule.

Elle montre la déshydratation par étapes de l'hexahydrate : passage par le dihydrate entre 120 et 160°, puis par le monohydrate entre 240 et 260°.

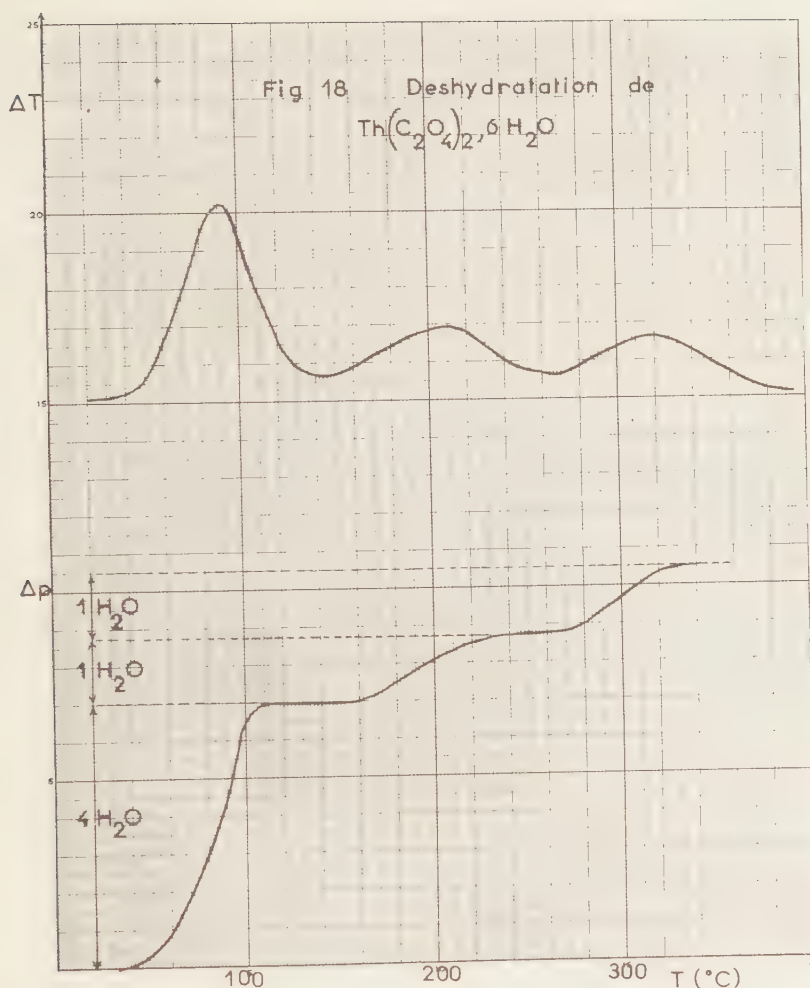


Figure 18 - Déshydratation de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sous courant d'azote.

ce qui confirme entièrement nos résultats antérieurs. La deshydratation n'est achevée qu'à 330° , température à laquelle la décarbonatation a déjà commencé.

En effet, lorsqu'on pèse l'ensemble sel + P_2O_5 , la courbe thermogravimétrique commence à s'incurver à 277° , ce qui indique donc un début de décarbonatation à cette température à la pression atmosphérique.

2) Décomposition sous vide.

a) Nitrate de thorium. Lorsque l'on opère sous un vide statique de 10^{-4} mm de mercure avec le montage de la figure 14, on constate, au début de la deshydratation, une augmentation de poids et une élévation de

température de l'anhydride phosphorique. Mais ensuite il y a diminution de poids et la courbe thermogravimétrique passe ainsi par un minimum, avant de croître à nouveau. Cet effet d'autant plus marqué que le vide est plus poussé, doit correspondre à la décomposition d'un composé d'addition de P_2O_5 avec l'eau.

Pour l'éviter, nous avons opéré sous une pression d'azote pur et sec égale à 1 mm de mercure, ainsi que l'avait déjà fait GOTON (36) avec la même technique. Nous nous sommes d'abord assuré que sous cette faible pression la thermogravimétrie du nitrate seul avait la même allure que sous un vide poussé, puis, cette vérification faite, nous avons effectué les T.G. et ATD sélectives.

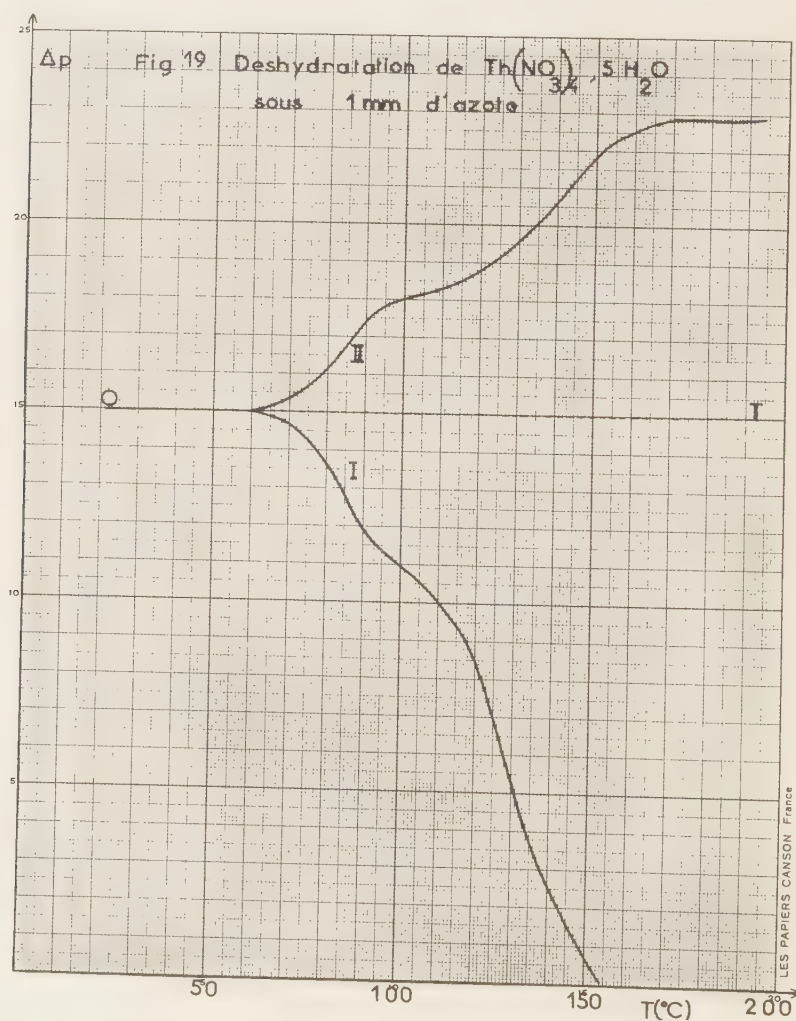


Figure 19 - Déshydratation de $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ sous 1 mm d'azote.

Les résultats ont été tout à fait conformes à ce que nous attendions. La courbe I de la figure 19 donne les pertes de poids du nitrate au cours de la thermogravimétrie précédente, la courbe II, les gains de poids de la nacelle à anhydride phosphorique utilisée selon le schéma de la figure 14. Nous remarquons que dès l'origine ces courbes ne sont pas symétriques par rapport à la droite OT. Cela veut dire que la dénitrification commence dès le début de la déshydratation.

C'est ce que nous vérifions directement par le montage de la figure 15 (figure 20). D'ailleurs, en additionnant l'augmentation de poids de la nacelle de P_2O_5 seule à la perte de poids subie par l'équipage nacelle de P_2O_5 + nacelle de nitrate, on doit retrouver la courbe thermogravimétrique du nitrate seul

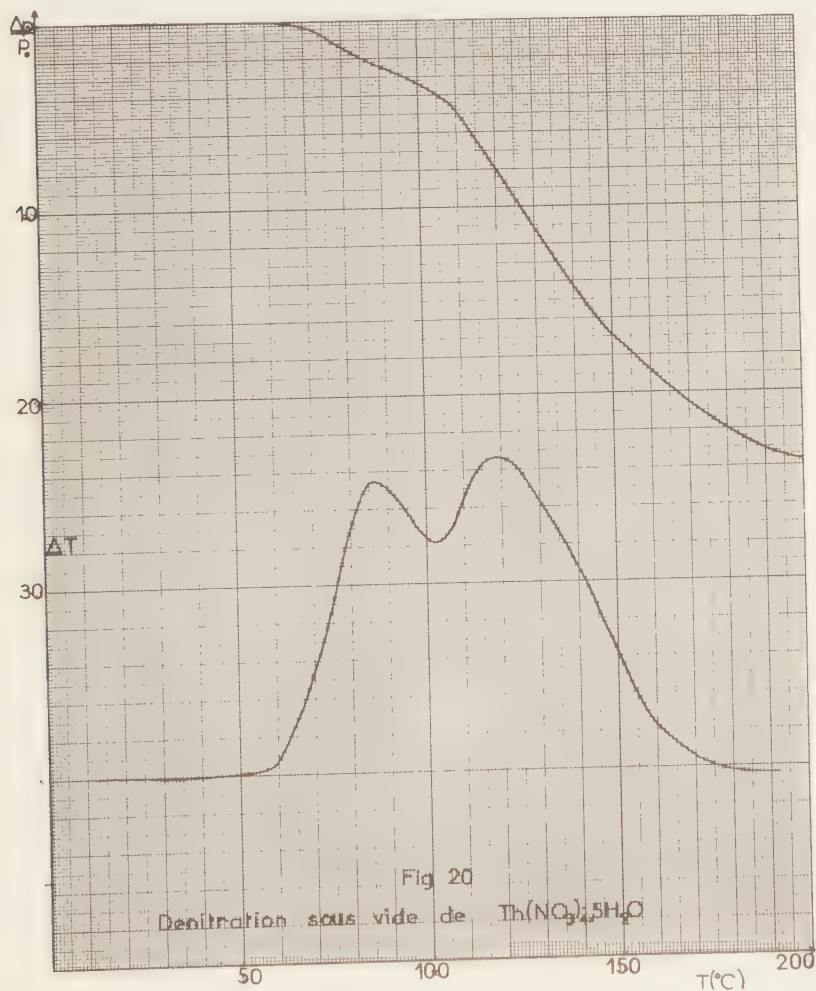


Figure 20 - Dénitrification sous vide de $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$.

(dans les mêmes conditions extérieures). La figure 21 montre que ceci est vérifié avec une précision compatible avec les erreurs expérimentales.

Le fait essentiel est que la dénitruration commence sous vide pratiquement en même temps que la déshydratation. Il ne semble donc pas possible de préparer le nitrate anhydre par abaissement simultané de la pression et de la température, et c'est effectivement ce qu'ont montré des thermogravimétries isothermes sous vide.

b) oxalate de thorium. L'absorption d'eau par la nacelle de P_2O_5 a lieu dès la température ambiante, et se termine à 200° sans marquer de palier, ce qui confirme le départ des 6 molécules d'eau indistinctement.

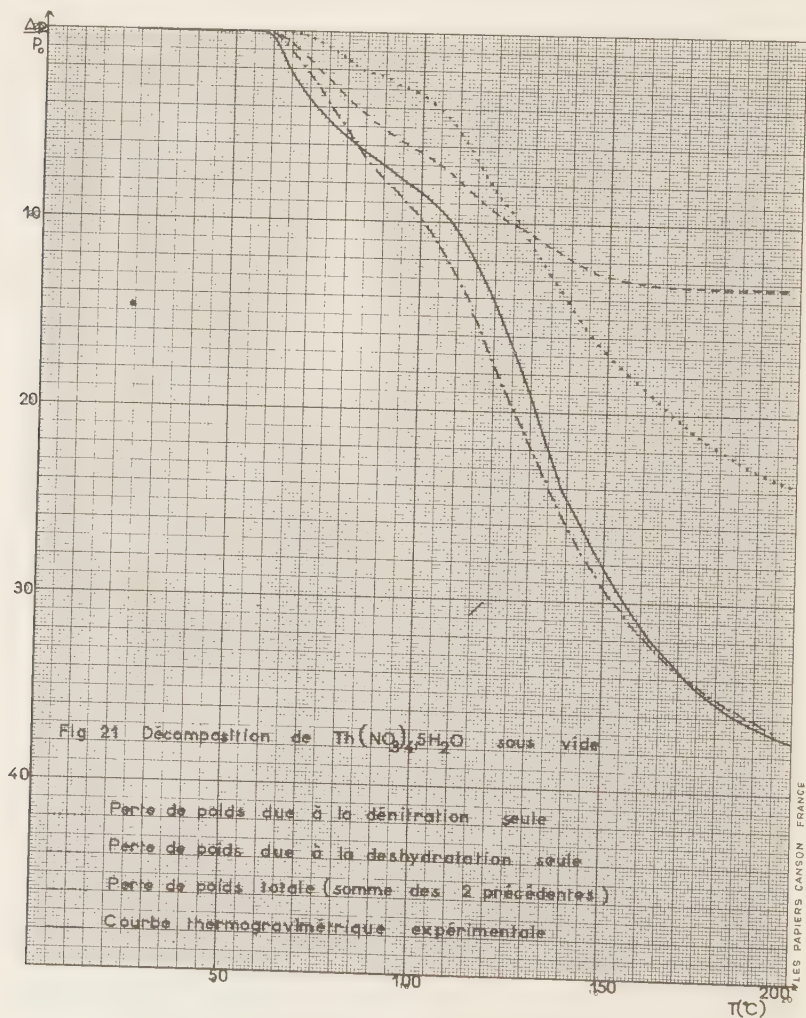


Figure 21 - Décomposition de $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ sous vide
 Perte de poids due à la dénitruration seule
 ----- Perte de poids due à la déshydratation seule
 -.-.-.- Perte de poids totale (somme des 2 précédentes)
 ——— Courbe thermogravimétrique expérimentale.

Lorsque les 2 nacelles sont suspendues simultanément on obtient les courbes de la figure 22. La courbe du poids est cette fois rectiligne et parallèle à l'axe des abscisses jusqu'à 245°. La courbe des ΔT montre un pic exothermique à la température ambiante dès qu'on fait le vide sur le produit. A 124°, elle est pratiquement revenue à son niveau initial, où elle reste jusqu'à la fin de l'expérience.

Nous confirmons ainsi le domaine de stabilité de l'oxalate anhydre, de 200 à 245°C.

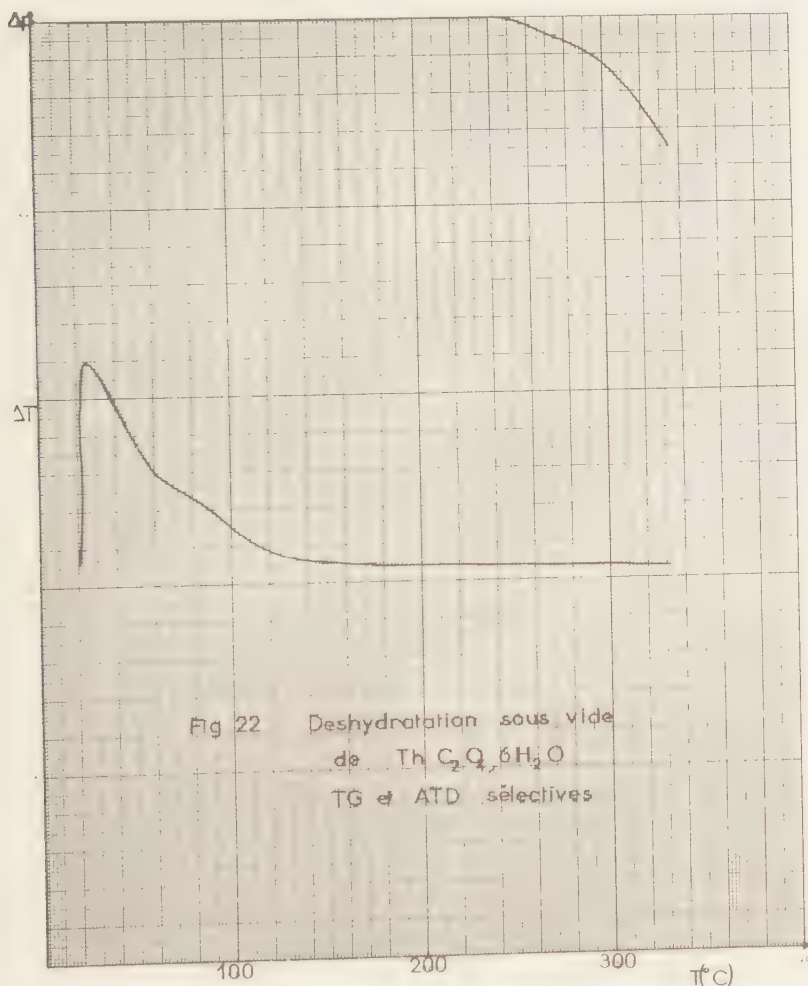


Figure 22 - Déshydratation sous vide de $\text{Th C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. TG et ATD sélectives.

En résumé, les analyses par thermogravimétrie et ATD sélectives simultanées confirment et précisent, par le dosage continu des gaz dégagés, les résultats que nous avons obtenus sur la décomposition des deux sels.

III - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE -

Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre II, la technique d'analyse par les rayons X a l'inconvénient d'être discontinue. Les échantillons subissent une évolution entre le moment où s'arrête l'expérience et celui où prend fin leur exposition. Le dépouillement des spectres, qui doit tenir compte de cette évolution, eut été inextricable, si nous avions dû nous contenter des données de la littérature, c'est-à-dire uniquement des spectres des hydrates initiaux et celui de la thorine.

Nous avons cependant réussi à préparer indépendamment certaines des phases intermédiaires de la décomposition à un degré de pureté suffisant pour que le spectre obtenu soit pur (chapitre 5). Nous avons pu ainsi vérifier que ces phases intermédiaires apparaissent effectivement au cours de la décomposition des deux sels.

1) Décomposition du nitrate de thorium.

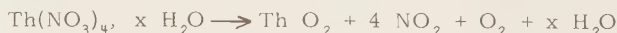
a) à l'air dans les conditions de la figure 9. Pendant le stade de deshydratation nous avons trouvé les spectres des différents hydrates déjà détectés, purs ou en mélange.

L'échantillon obtenu à 190° montre comme phases principales le pentahydrate dû à la réhydratation en cours d'exposition, et la thorine, ce qui confirme que la dénitrification commence à des températures inférieures.

Le spectre de l'échantillon obtenu à 213° révèle :

- le pentahydrate, terme ultime de la réhydratation du nitrate n'ayant pas encore subi la dénitrification,
- la thorine, mal cristallisée (raies floues),
- une ou plusieurs phases provenant très probablement de l'évolution d'un composé intermédiaire tel que $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$.

Ainsi confirmons-nous que la dénitrification n'a pas lieu uniquement selon



puisque les clichés de rayons X ne devraient alors révéler après réhydratation, que de la thorine et un mélange d'hydrates, dont les raies sont connues.

b) Sous vide (dans les conditions de la figure 12). L'échantillon obtenu à 98° donne les raies du pentahydrate et du trihydrate.

A 152°, 182° et 200°, les spectres montrent un très grand nombre de raies, dont la plupart peuvent être attribuées à la phase ou au mélange de phases de l'échantillon obtenu à 213° sous air.

A 200° toutes ces raies sont très faibles, et jusqu'à 350° les échantillons apparaissent comme totalement amorphes, même après exposition prolongée aux rayons X.

A 350° les raies de la thorine commencent à apparaître, floues et peu intenses. A 409°, ces raies se sont renforcées mais elles restent floues.

Ainsi, la décomposition sous vide diffère nettement de la décomposition sous air. La ou les phases intermédiaires de dénitrification y sont beaucoup plus marquées et surtout, la thoriane n'apparaît à l'état cristallisé qu'à température relativement élevée. Il est très probable qu'à température inférieure, la thoriane engendrée par la décomposition de $\text{Th O}(\text{NO}_3)_2$ est amorphe, comme celle que donne, aux mêmes températures, la déshydratation de "l'hydroxyde" de thorium.

2) Décomposition de l'oxalate de thorium.

a) à l'air (dans les conditions de la figure 11). Le dihydrate et le monohydrate sont bien détectés dans les domaines de températures respectifs. Dès 270° apparaît la thoriane.

A 379° on trouve à côté de deux raies très faibles le spectre de la thoriane très mal cristallisée.

A 391° la thoriane apparaît seule et mieux cristallisée.

b) Sous vide (dans les conditions de la figure 13). Le palier de 220° à 280° correspond bien à l'oxalate anhydre, ainsi que le montre le spectre de l'échantillon obtenu à 246° .

A 314 et 330° , on trouve de la thoriane à côté de l'oxalate, les proportions respectives de chacune de ces phases variant évidemment en sens inverse.

A 385° la thoriane est bien cristallisée. Il subsiste encore de l'oxalate. Aucune autre phase ne peut être décelée.

Remarque

Nous n'avons jamais pu retrouver la phase cubique décrite par BECKETT et WINFIELD (23), même en reproduisant aussi fidèlement que possible leur mode opératoire. Les raies qu'ils attribuent à cette phase sont sans doute dûes au fait que leur faisceau X incident n'était pas monochromatique.

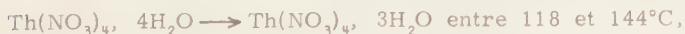
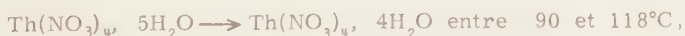
En résumé, l'analyse radiocristallographique donne des résultats en accord avec nos déductions antérieures. Les raies nouvelles qu'elle fait apparaître, semblent justifier l'existence transitoire de nitrate de thoryle et peut-être de carbonate de thorium.

CONCLUSION -

Les trois techniques d'études employées simultanément, aussi bien que les nombreuses analyses chimiques et radiocristallographiques faites sur les produits de réaction, permettent de conclure aux mécanismes suivants pour chacun des 2 sels.

1) pour le nitrate

a) sous pression atmosphérique, à $2^\circ/\text{min}$



fin de déshydratation et début de dénitrification entre 144 et 188°C

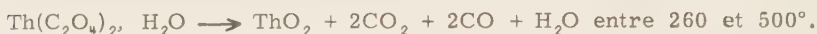
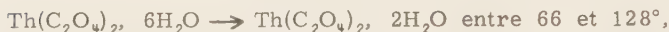


avec une réaction secondaire fournissant $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$.

b) sous vide, le trihydrate est atteint directement à 100°C , mais la dénitruration a commencé en même temps que la déshydratation. Cette dernière s'achève vers 170°C la dénitruration se poursuivant ensuite en deux étapes avec passage intermédiaire par le nitrate de thoryle.

2) pour l'oxalate.

a) Sous la pression atmosphérique, à $3^\circ/\text{min}$:



b) sous vide on atteint l'oxalate anhydre à 220° , et celui-ci ne commence à se décomposer qu'à 280° .

La décarbonatation est une réaction complexe, qui, sous vide, fait intervenir un peroxyde.

Il reste à expliquer les divergences entre les résultats que nous venons de rappeler et les données de la littérature. Nous allons montrer que la clé de cette explication est dans l'influence sur ces décompositions des conditions physiques extérieures.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES CONDITIONS PHYSIQUES EXTÉRIEURES SUR LA DÉCOMPOSITION DU NITRATE ET DE L'OXALATE DE THORIUM

PLAN

- A - Influence du régime de chauffe
 - I - sur la thermogravimétrie
 - II - sur l'analyse thermique différentielle
 - III - sur la méthode du pouvoir émanateur.
- B - Influence de l'atmosphère ambiante
 - I - Décomposition sous vide
 - II - Décomposition en présence des gaz dégagés.

Nous allons voir que parmi tous les facteurs qui peuvent influencer sur la décomposition d'un sel, et au nombre desquels il faudrait ranger des facteurs qui dépendent de l'échantillon lui-même (tassement, grosseur des grains...) deux facteurs extérieurs jouent un rôle très important : le régime de chauffe d'une part, et la composition de l'atmosphère ambiante d'autre part.

A - INFLUENCE DU REGIME DE CHAUFFE -

I - INFLUENCE SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE -

La figure 23 permet de comparer les thermogravimétries effectuées sur l'oxalate à 2 vitesses de chauffe : $2^{\circ}/\text{min}$ et $10^{\circ}/\text{min}$. Ces 2 thermogravimétries ont été effectuées à la balance Ugine-Eyraud dans des conditions aussi voisines que possible, en particulier d'humidité ambiante, mesurée au psychromètre à fronde. Plus grande est la vitesse de chauffe, plus haute est la température correspondant à une perte de poids donnée, moins élevée est la perte de poids correspondant à une température donnée. L'effet est particulièrement net pour la décarbonatation, la réaction est achevée à 82 % à 390° à $2^{\circ}/\text{min}$, et à 460° à $10^{\circ}/\text{min}$. Le même effet se retrouve pour le nitrate (figure 24). La réaction est achevée à 90 % à 244° à $2^{\circ}/\text{min}$ et seulement à 400° à $10^{\circ}/\text{min}$. La thermogravimétrie à vitesse de chauffe réduite permet donc d'atteindre la thorine à plus basse température : à 470° , à la vitesse de $2^{\circ}/\text{min}$ la réaction est pratiquement totale. La figure 25 donne à plus grande échelle les débuts de la thermogravimétrie du nitrate à différents régimes de chauffe. A $1^{\circ}/\text{min}$, l'allure de la courbe diffère très peu de celle déjà donnée pour une vitesse de chauffe de $2^{\circ}/\text{min}$ (figure 9).

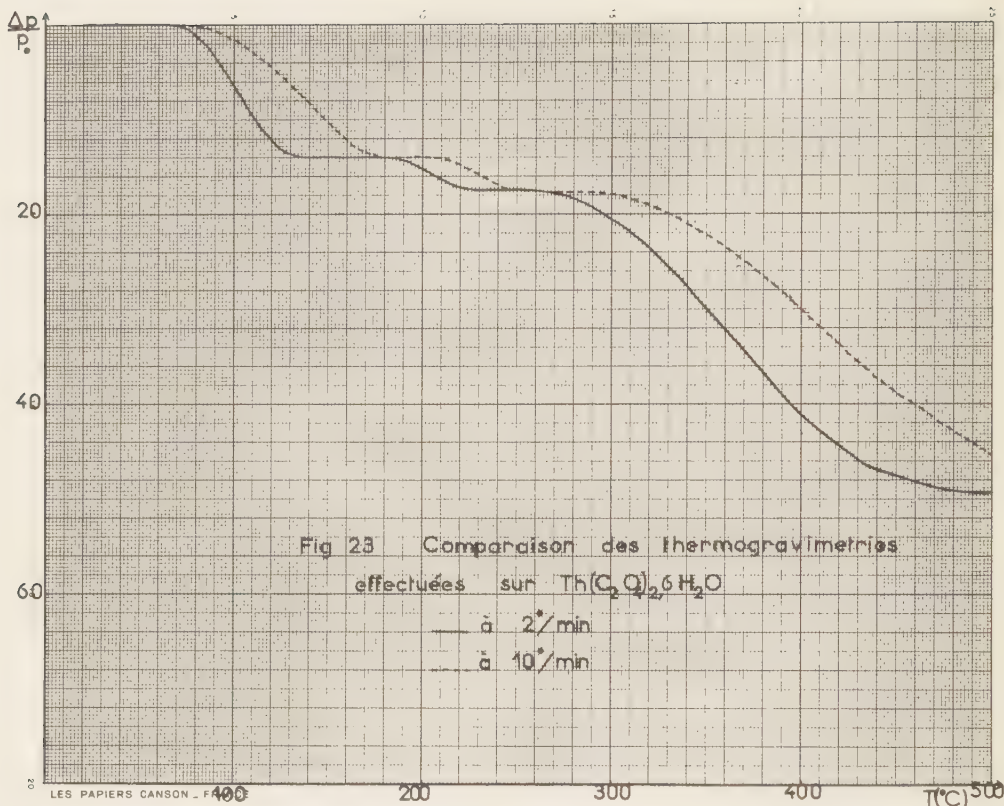


Figure 23 - Comparaison des thermogravimétries effectuées sur $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 à 2°/min —
 à 10°/min - - -

Aux vitesses supérieures, les courbes sont décalées vers les températures élevées, les inflexions correspondant aux hydrates intermédiaires sont décalées vers les températures plus hautes, deviennent encore moins nettes et correspondent à des pertes de poids plus grandes.

En effet, d'une part, on s'éloigne de plus en plus des conditions des équilibres statiques de déshydratation, et d'autre part, la dénitrification perturbe d'autant plus que la température est plus élevée.

On s'explique ainsi qu'aucun hydrate intermédiaire ne soit détectable sur la courbe de WENDLANDT (19), obtenue à 4°5 par minute.

Cet effet du régime de chauffe sur la thermogravimétrie dite dynamique est assez connu (51). Il faut noter qu'on ne peut pas en rendre compte par application des expressions cinétiques habituelles aux courbes thermogravimétriques "dynamiques".

L'effet observé est dû à ce que l'on est d'autant plus éloigné des conditions "statiques" que la vitesse de chauffe est plus grande. L'écart vient de ce que dans la masse de l'échantillon en cours de chauffe se produisent des

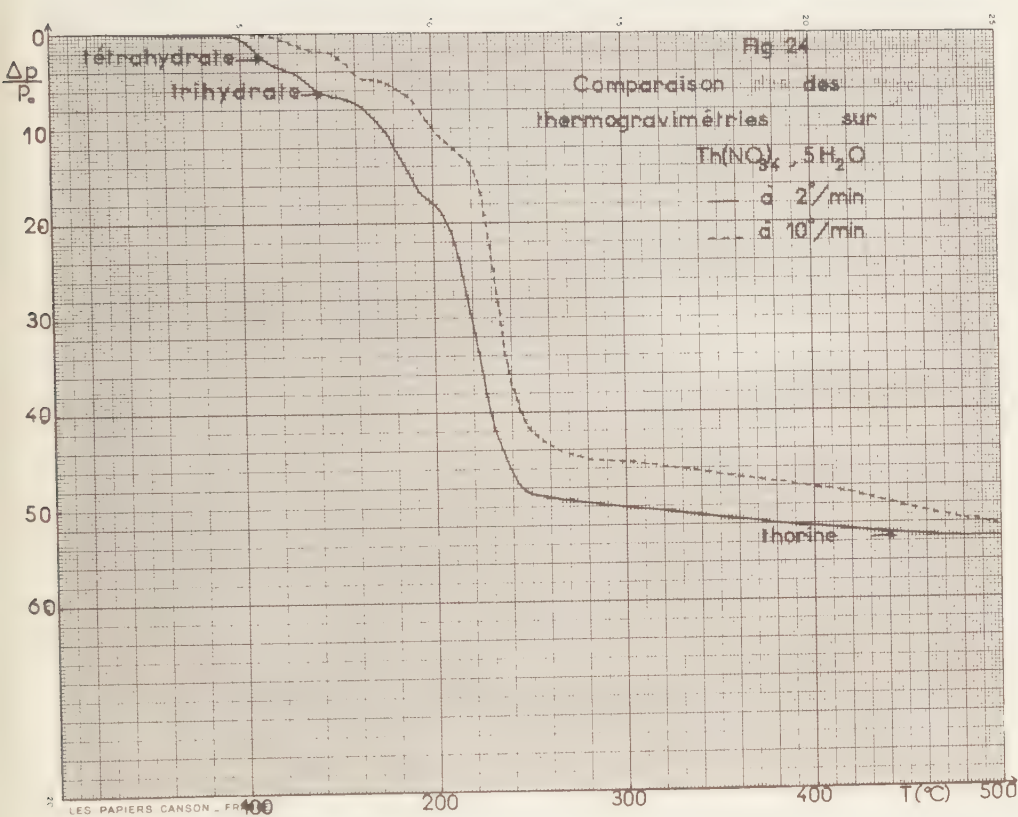


Figure 24 - Comparaison des thermogravimétries sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

à 2°/min —
à 10°/min - - -

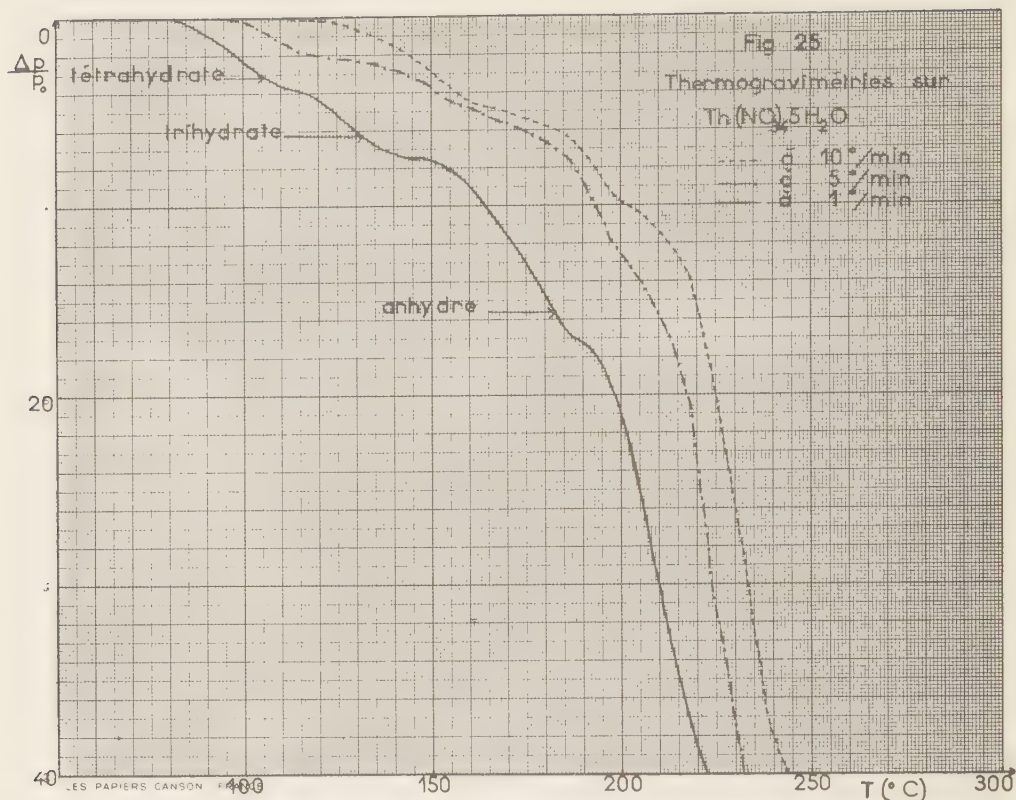


Figure 25 - Thermogravimétries sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
à $10^\circ/\text{min}$ -----
à $5^\circ/\text{min}$ - · -
à $1^\circ/\text{min}$ —

phénomènes de diffusion de chaleur et de matière dont la cinétique ne suit pas la montée en température, ce qui a pour conséquence des retards dans l'établissement de la température et dans le dégagement gazeux.

II - INFLUENCE SUR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE -

L'ATD repose justement sur l'écart de température entre la substance étudiée et la substance témoin, écart qui provient de ce qu'il n'y a pas équilibre entre la chaleur apportée par le four et la chaleur dégagée (ou absorbée) par la réaction.

Si nos déductions précédentes sont exactes, les pics doivent être décalés vers les hautes températures, et leur amplitude doit être plus grande lorsque la vitesse de chauffe croît.

C'est bien ce que nous avons trouvé pour la même masse de sel initial utilisé avec l'oxalate (figure 26) et avec le nitrate (figure 27). Cet effet a d'ailleurs été décrit lui aussi (52).

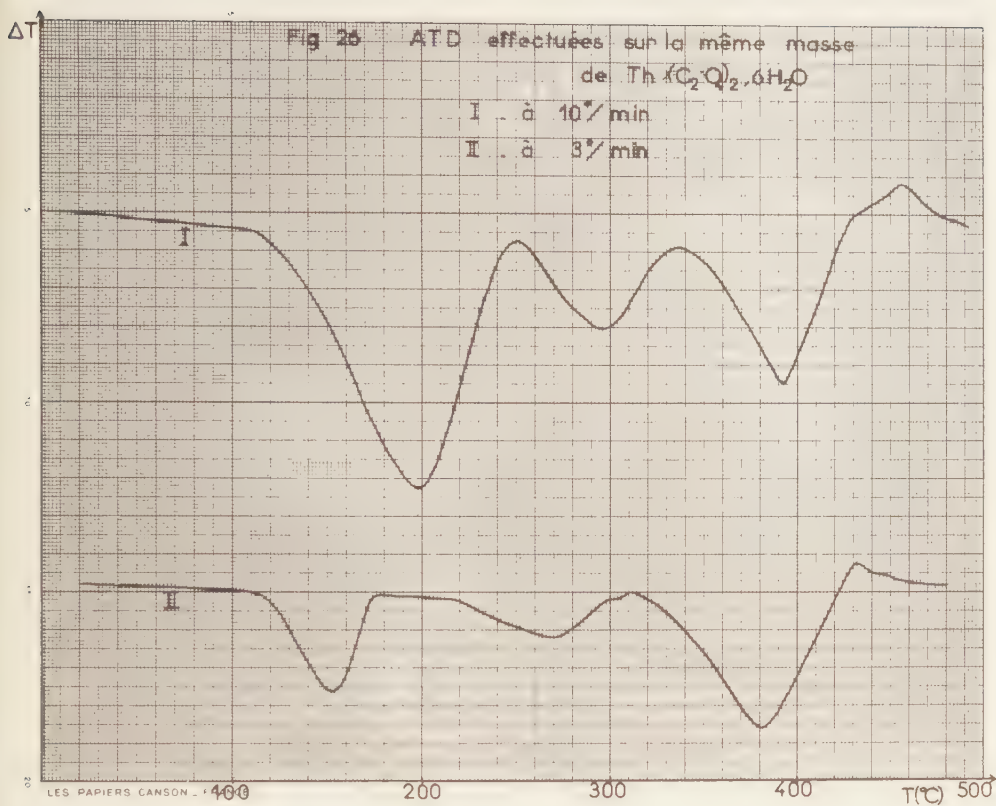


Figure 26 - ATD effectuées sur la même masse de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

I - à $10^\circ/\text{min}$

II - à $3^\circ/\text{min}$

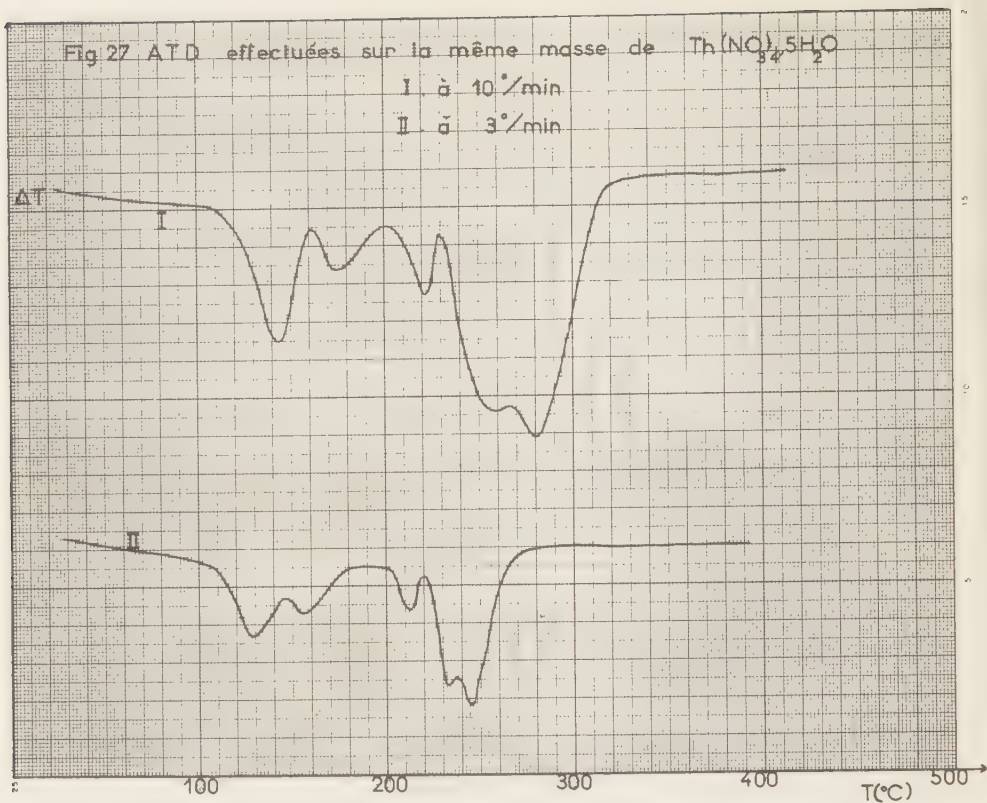


Figure 27 - ATD effectuées sur la même masse de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
I - à $10^\circ/\text{min}$
II - à $3^\circ/\text{min}$

On doit noter cependant que lorsque l'on opère avec la micro ATD, à $10^\circ/\text{min}$, on retrouve les pics aux températures données par l'ATD classique à $3^\circ/\text{min}$. (figure 28). Cette anomalie apparente provient de ce que l'échantillon de la micro ATD est très petit et que les retards dus aux phénomènes de diffusion y sont beaucoup plus faibles.

III - INFLUENCE SUR LA METHODE DU POUVOIR EMANATEUR -

Le même effet se manifeste pour les pics de P.E. : ils sont d'autant plus décalés vers les hautes températures et d'autant plus marqués que la vitesse de chauffe est plus élevée (figure 29). Ceci s'explique si l'on remarque que les pics sont dus à un changement de la texture et de la structure de l'échantillon. Plus ce changement est brutal, plus le pic est marqué. On peut concevoir qu'à la limite, en montée très lente de température entre l'état (1) et l'état (2), le P.E. varie de façon monotone, donc sans donner de pic, entre le P.E. de l'état 1 et le P.E. de l'état 2. Un tel effet a d'ailleurs été effectivement constaté par ZIMENS (53).

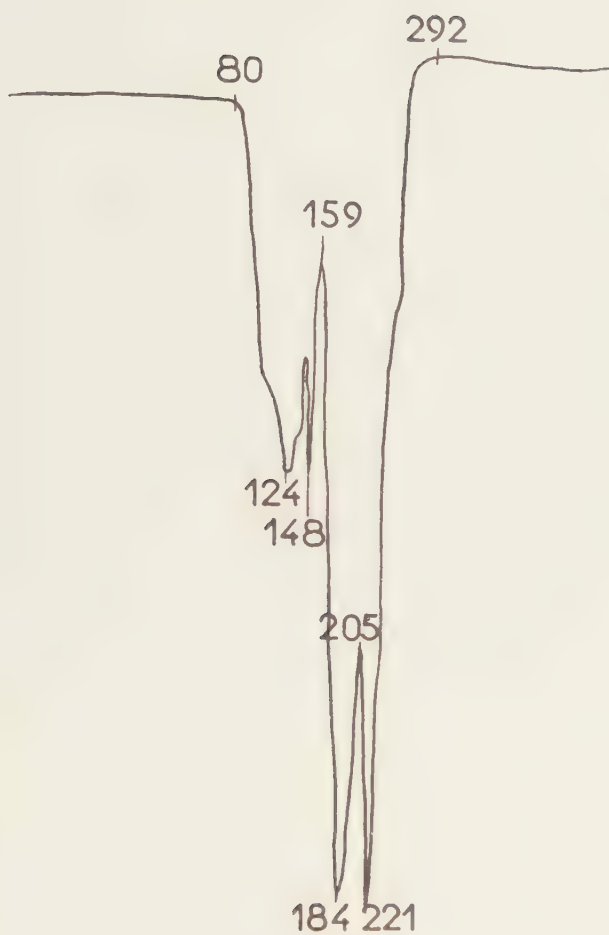


Figure 28 - Micro ATD sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vitesse de chauffe : $10^\circ/\text{min}$, atmosphère ambiante : air.

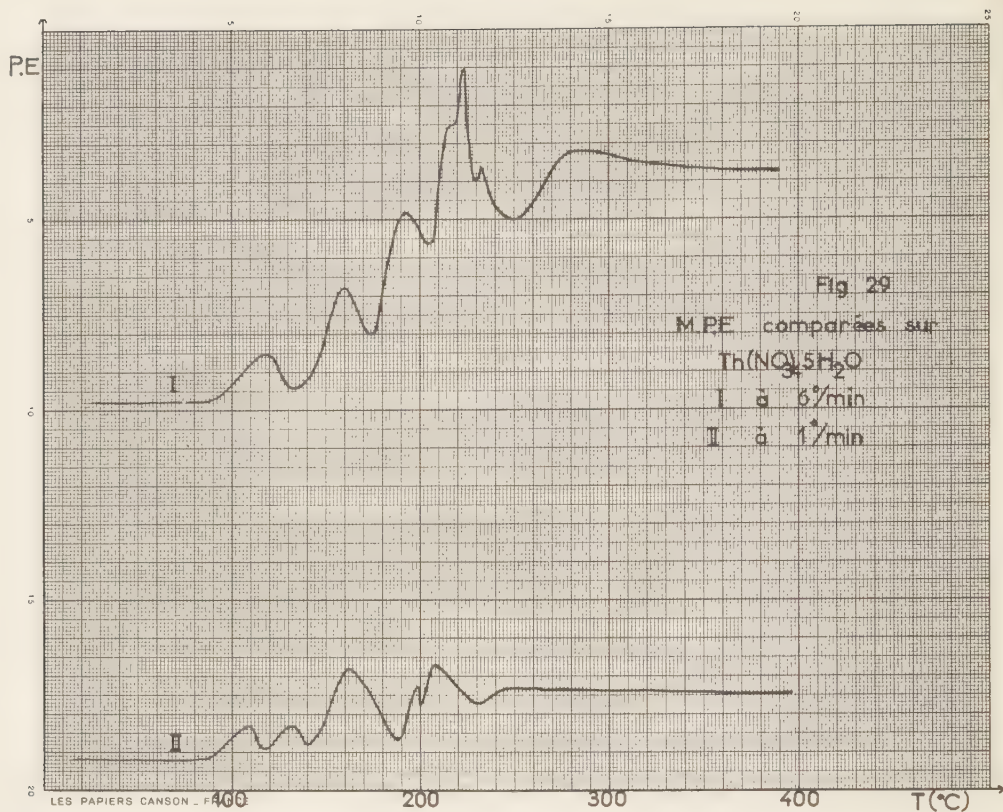


Figure 29 - M.P.E comparées sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
I à 6°/min
II à 1°/min

B - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE AMBIANTE -

La composition de l'atmosphère environnante joue également un rôle important, dont la thermodynamique rend compte, en particulier pour les équilibres de déshydratation. Dans ce dernier cas en effet, la pression partielle de vapeur d'eau surmontant l'échantillon à une température déterminée commande l'évolution du système soit vers l'hydrate supérieur, soit vers l'hydrate inférieur.

I - DECOMPOSITION SOUS VIDE -

On annule toutes les pressions partielles, ou du moins on les réduit à une valeur très faible, en faisant le vide sur le produit.

Remarquons que, à priori, cela n'exclut pas un gradient de pression entre les pores de l'échantillon et l'extérieur. Cependant, on peut compter que la diffusion des gaz dégagés est suffisamment rapide pour ne pas changer la cinétique de décomposition.

Les expériences ayant été déjà faites, et au même régime de chauffe, il nous suffit pour les comparer de superposer les courbes thermogravimétriques de la figure 9 et de la figure 12 pour le nitrate, et celles de la figure 11 et de la figure 13 pour l'oxalate.

1) Dans le cas de l'oxalate,

La disposition des deux courbes (figure 30) est bien celle que l'on est en droit d'attendre "a priori".

2) Dans le cas du nitrate,

Il en va différemment (figure 31). Si, en effet, la courbe obtenue sous vide est, au début, normalement située au-dessous de celle obtenue à la pression atmosphérique, à 224° les deux courbes se coupent, et, jusqu'à la fin de la décomposition, la perte de poids observée sous la pression atmosphérique est plus importante que celle obtenue sous vide.

Ce phénomène inhabituel ne doit pas être dû à l'humidité des gaz ambiants, puisqu'il se retrouve sous courant d'azote soigneusement desséché (figure 32). Aussi l'avons nous attribué à une composition différente de

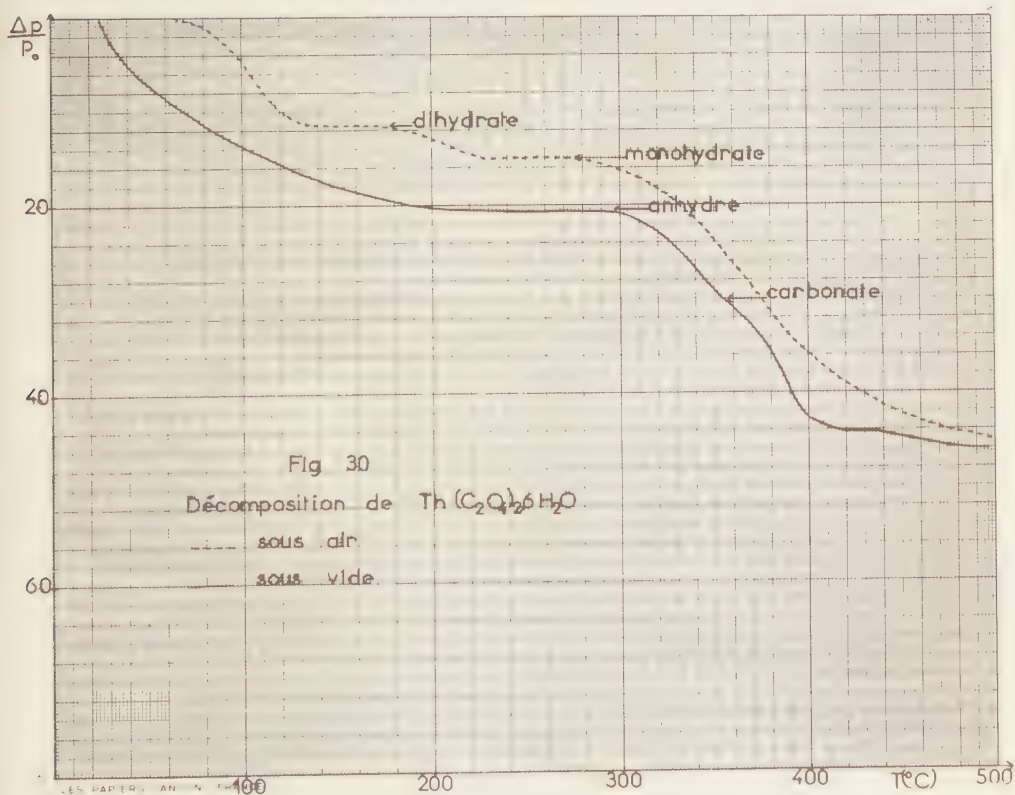


Figure 30 - Décomposition de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
sous air -----
sous vide (10^{-5} mm Hg) —

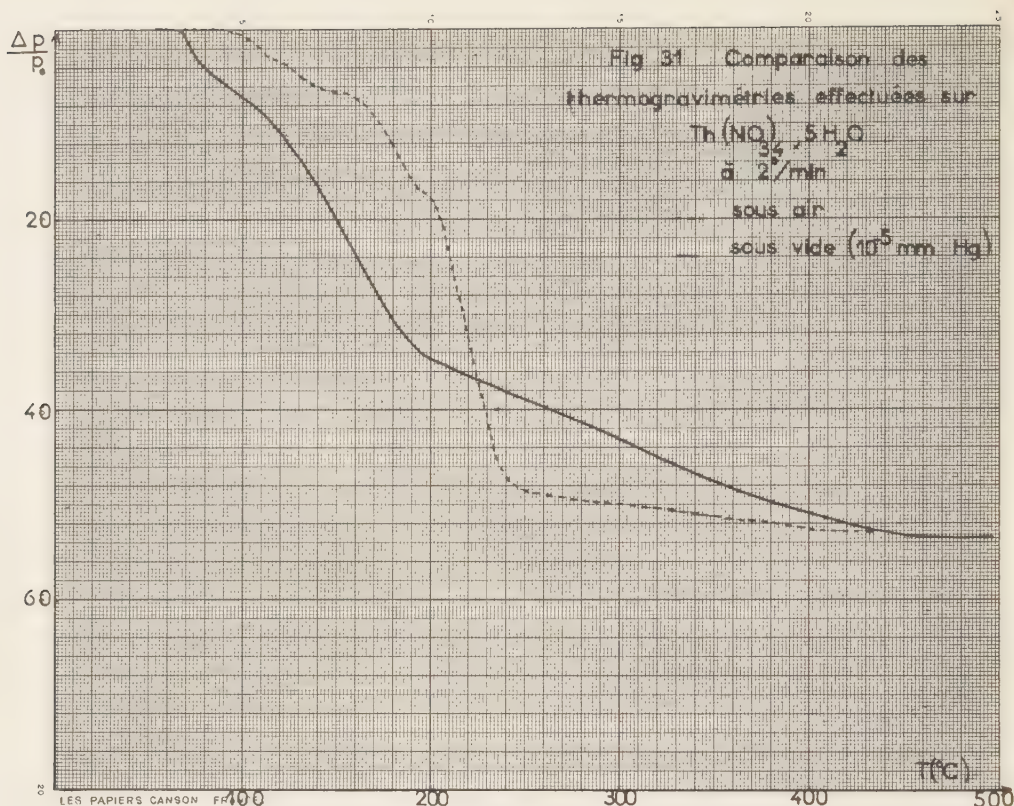


Figure 31 - Comparaison des thermogravimétries effectuées sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $2^\circ/\text{min}$.

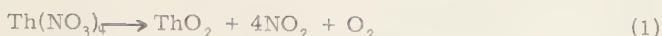
sous air -----
sous vide (10^{-5} mm Hg) —————

l'échantillon, selon que l'on opère sous vide ou sous air. En effet, dans le premier cas, l'eau de cristallisation se dégage du cristal à l'état de vapeur, alors que dans le second cas, le nitrate fond dans son eau de cristallisation, et subit à l'état dissout, une hydrolyse d'autant plus importante que la température est plus élevée. La thorine détectée par l'analyse radiocristallographique de l'échantillon chauffé à l'air jusqu'à 190° doit être, au moins en partie, de la thorine produite par hydrolyse, puisque nous n'en trouvons pas dans l'échantillon chauffé dans les mêmes conditions sous vide.

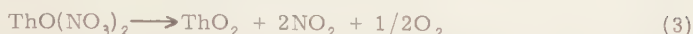
Mais un calcul simple montre que les deux courbes se coupent non pas du fait de la quantité de thorine formée par hydrolyse, mais parce que la dénitruration sous vide est plus lente que la dénitruration sous pression atmosphérique (54).

Pour expliquer ce fait, nous avons supposé que les très petits cristallites de thorine formés par l'hydrolyse jouaient le rôle de germes vis-à-vis de la dénitruration.

Dès lors, celle-ci se trouve accélérée, et orientée selon la réaction



alors que sous vide, la dénitruration a lieu en deux étapes :



Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé les 2 thermogravimétries suivantes :

L'une est commencée sous vide jusqu'à 170°, c'est-à-dire jusqu'à déshydratation complète, puis poursuivie à la pression atmosphérique. La courbe obtenue est identique à celle observée de bout en bout sous vide.

L'autre, à l'inverse, est conduite à pression atmosphérique jusqu'à 190°, c'est-à-dire jusqu'à hydrolyse complète, puis terminée sous vide : la courbe est identique à celle donnée par la thermogravimétrie effectuée uniquement à la pression ordinaire.

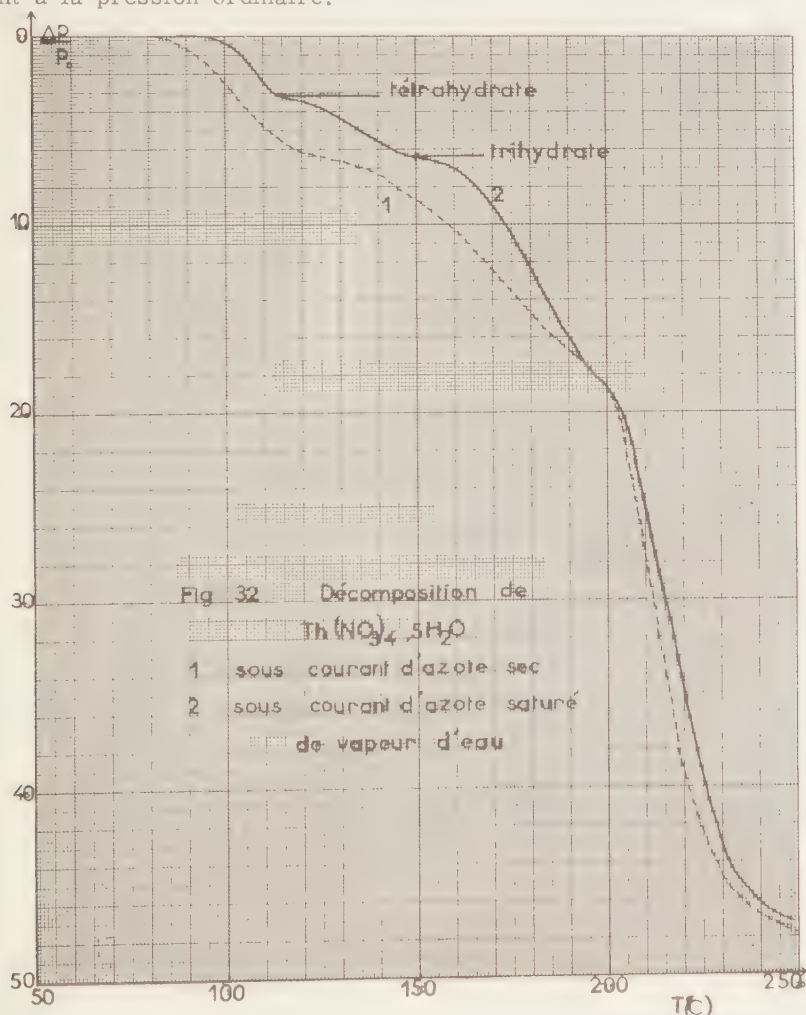


Figure 32 - Décomposition de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 1) sous courant d'azote sec, 2) sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau.

II - DECOMPOSITION EN PRESENCE DES GAZ DEGAGES -

La figure 32 permet de comparer deux thermogravimétries effectuées sur le nitrate dans des conditions identiques, sauf de gaz ambiant : l'une (1) est faite sous courant d'azote très soigneusement desséché, l'autre (2) sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température ambiante. On remarque le décalage important des deux courbes dans le domaine de la déshydratation.

Toutefois, cette technique de balayage par les gaz de décomposition est plus délicate à mettre en œuvre avec le mélange $\text{CO} + \text{CO}_2$, et a fortiori, avec le mélange $4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

On peut tourner la difficulté grâce à l'artifice suivant, inspiré d'une publication de GARN et KESSLER (55).

Nous avons réalisé la nacelle à piston schématisée par la figure 33. Le piston se déplace à frottement doux à l'intérieur du corps. Tous deux sont en verre Pyrex. Des pointes en saillie permettent de déposer l'ensemble sur l'anneau-support de la thermobalance Chévenard.

Le produit est déposé à l'intérieur de la nacelle et le piston vient s'appuyer sur lui. Au cours du chauffage, les gaz de décomposition peuvent s'échapper, mais sans cesser d'exercer sur l'échantillon une pression voisine d'un atmosphère.

La thermogravimétrie est ainsi effectuée dans des conditions mieux définies qu'"à l'air libre". Malheureusement, il est difficile avec un tel appareillage d'imaginer une soudure de thermocouple placée à l'intérieur de l'échantillon. Les températures mesurées sont donc entachées d'une erreur

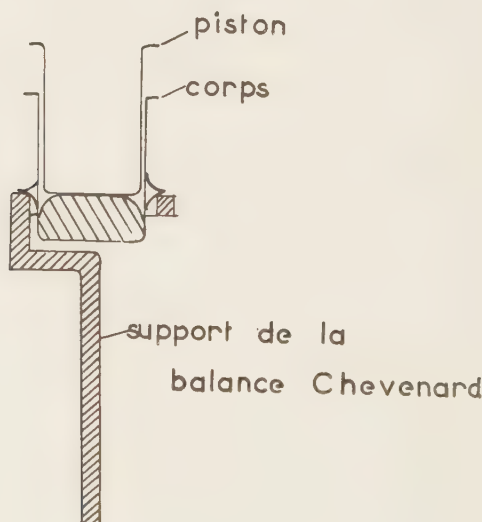


Figure 33

systématique par rapport à celles mesurées à la balance Ugine-Eyraud. Mais nous avons pris soin de placer le thermocouple toujours dans la même position par rapport à l'échantillon, en sorte que les expériences dont il va être question sont comparables entre elles. La vitesse de chauffe était uniformément de 2,5 à la minute.

1) Nitrate de thorium (figure 34)

L'effet attendu est effectivement trouvé dans le domaine de déshydratation. Mais, paradoxalement, il a pour conséquence de mettre moins bien en évidence les hydrates intermédiaires lorsqu'on est en présence de vapeur

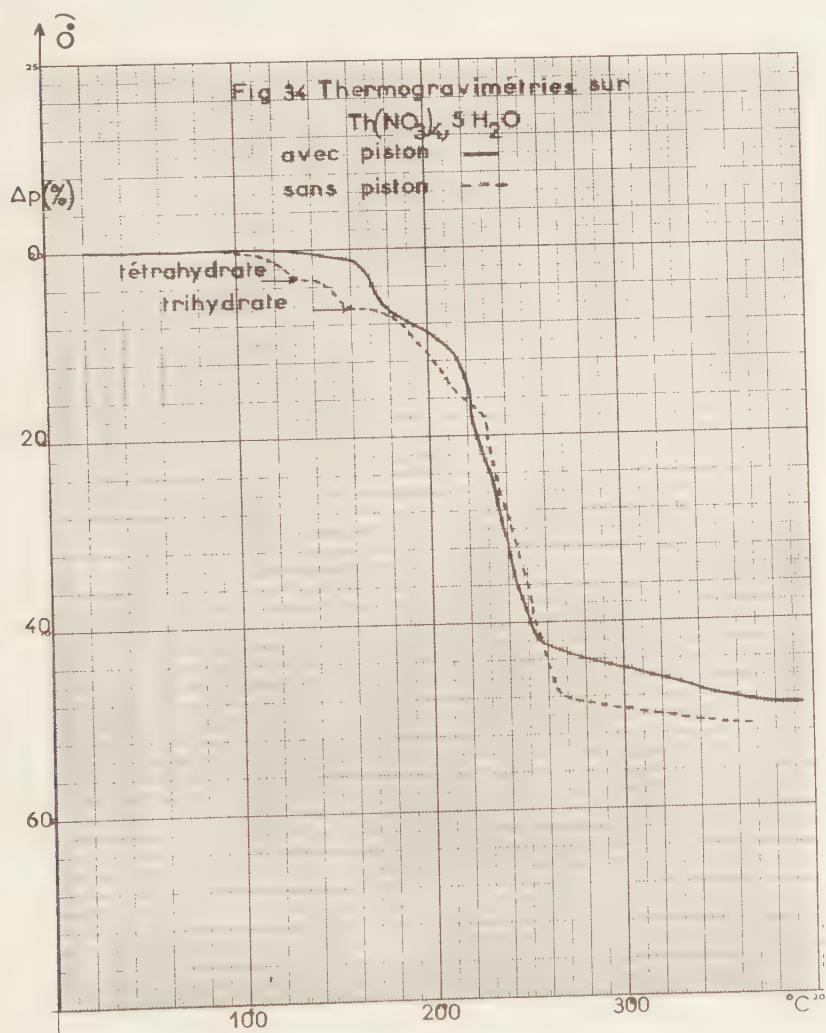


Figure 34 - Thermogravimétries sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
avec piston —
sans piston - - -

d'eau. En effet, ceux-ci sont obtenus à une température plus haute, à laquelle la dénitruration a déjà commencé. Seul, le trihydrate se signale par un point d'inflexion à tangente très inclinée.

La dénitruration est surtout affectée dans son dernier stade qui correspond à la désorption des gaz adsorbés sur la thorine. Mais la comparaison des courbes n'est plus valable aux températures élevées, le boursoufflement du solide le faisant s'épancher hors de la nacelle.

2) Oxalate de thorium

L'interprétation des courbes de la figure 35 est tout-à-fait conforme à nos prévisions.

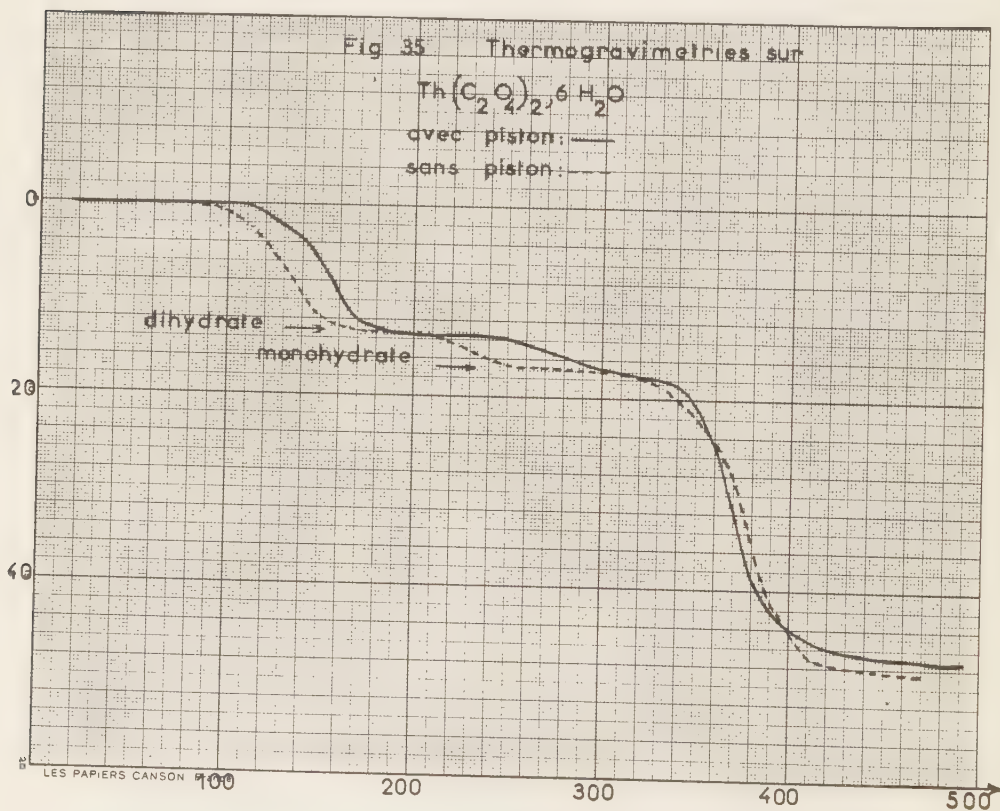


Figure 35 - Thermogravimétries sur $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 avec piston —
 sans piston - - -

L'effet attendu n'est bien marqué que pour la déshydratation, mais il est alors particulièrement net.

Il se retrouve aux températures supérieures à 400°, sans doute parce que dans ce cas aussi, l'étape finale de la réaction est la désorption des gaz de décomposition.

Aucun accident de l'une ou l'autre courbe ne permet la mise en évidence de carbonate de thorium. La comparaison de deux thermogravimétries effectuées l'une sous azote, l'autre sous gaz carbonique (figure 36) montre que la cinétique de décomposition est ralentie dans ce dernier cas, mais sans que le carbonate apparaisse comme phase stable. Ceci confirme un article récent (56).

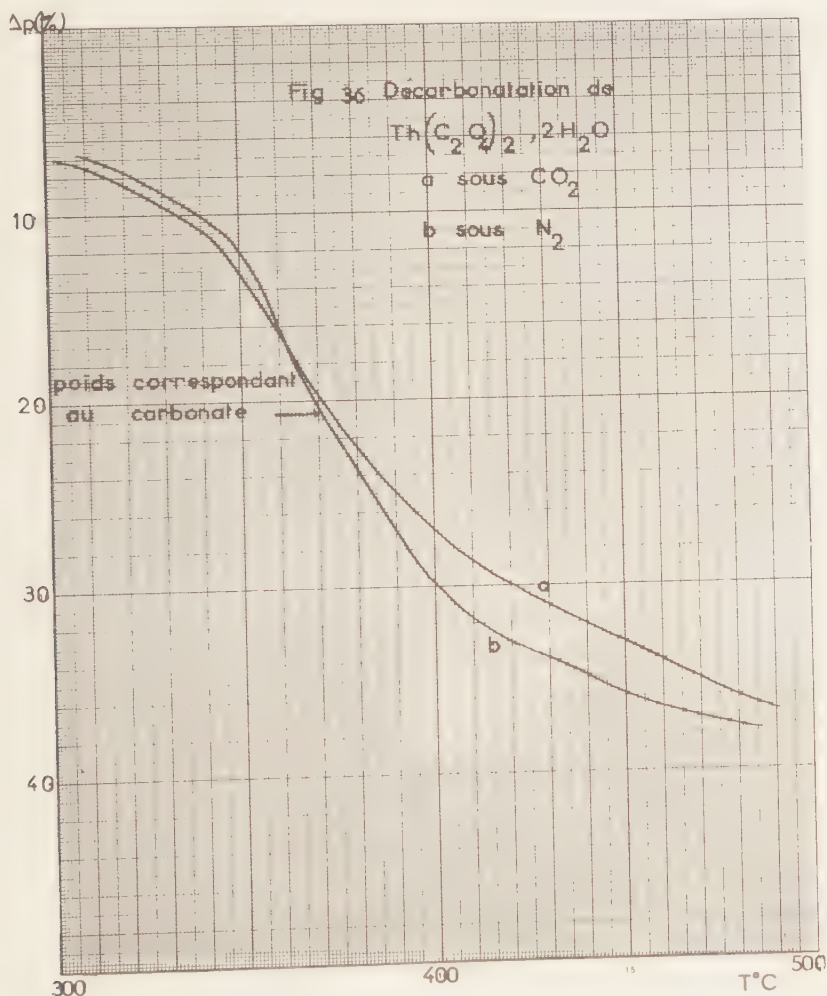


Figure 36 - Décarbonation de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. a) sous CO_2 , b) sous N_2 .

Influence de l'oxygène sur la décarbonatation de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Notre expérience de thermogravimétrie et d'A.T.D. simultanées (figure 11) donnait pour la réaction de déshydratation-décarbonatation :



un seul pic endothermique avec un maximum vers 340° .

Mais la déshydratation étant achevée à 330° (figure 18), nous pouvons en conclure que la décarbonatation proprement dite est endothermique dans ces conditions.

Il en était de même avec l'appareil d'ATD classique. Or la courbe obtenue (figure 37, courbe 1) est en complet désaccord avec celle donnée par PADMANABHAN et coll. (24) (figure 37), courbe 2. Depuis, WENDLANDT et coll. (30) ont donné une courbe identique à la nôtre mais sans donner d'explication sur leur divergence avec PADMANABHAN.

Or, en opérant dans l'appareil de micro ATD, nous avons trouvé une courbe analogue à la courbe 2 (figure 37).

Il fallait donc expliquer pourquoi, selon l'appareil, la décarbonatation pouvait apparaître soit exothermique soit endothermique.

Nous avons incriminé les divers éléments de l'appareil classique d'ATD qui sont absents de l'appareil de micro ATD. C'est ainsi que le bloc métallique dans lequel nous avons opéré peut atténuer l'amplitude des pics exothermiques (52). Mais nous avons retrouvé la courbe 1 en remplaçant le bloc métallique par un assemblage rigide de nacelles réfractaires.

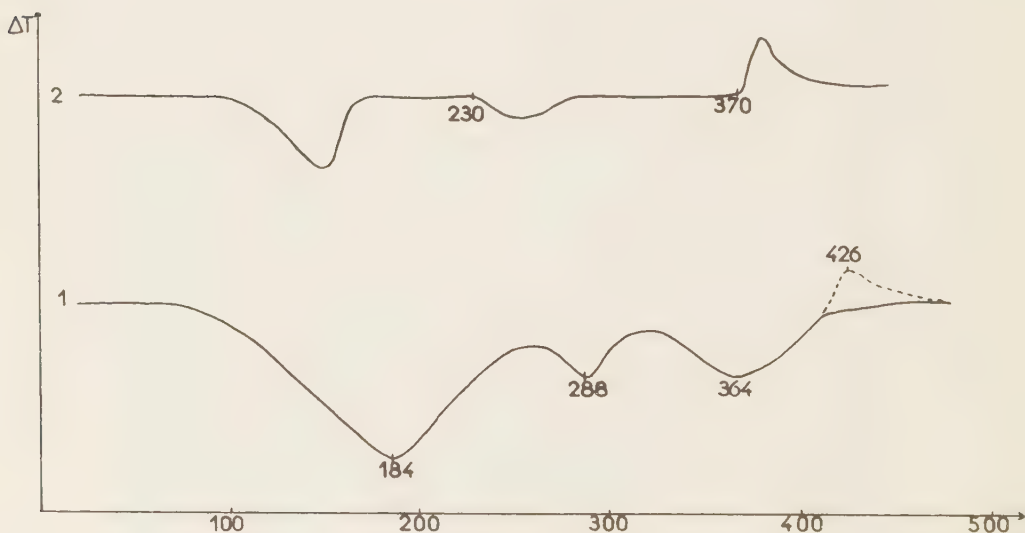


Figure 37 - Comparaison des différentes ATD effectuées sur l'oxalate de thorium.

Nous avons encore retrouvé cette même courbe en changeant de substance de référence (alumine calcinée au lieu de Kieselguhr). Toutefois, en reproduisant strictement le mode opératoire de PADMANABHAN, c'est-à-dire en diluant l'oxalate de thorium par de l'alumine, nous avons trouvé, dans l'appareil classique, le pic exothermique.

Ce dernier ne peut être dû à la réaction de la thorine avec l'alumine (57), mais sans doute à la possibilité que l'air, et plus précisément l'oxygène retenu dans les pores de l'alumine, a de diffuser vers la surface de la thorine.

En effet, quand on fait l'expérience dans l'appareil classique avec l'oxalate seul et fortement tassé pour assurer un bon contact thermique, les grains voisins du thermocouple, qui occupe une position axiale, restent au contact des gaz dégagés, en l'occurrence CO et CO₂ sans que ces gaz, ni l'air n'aient le temps de diffuser, les premiers vers l'extérieur, le second vers la surface des grains. Au contraire, dans l'appareil de microanalyse, il n'y a aucun gradient de concentration. Les molécules d'oxygène de l'air peuvent parvenir à la surface du grain.

Nous avons fait alors deux séries d'expériences parallèles :

1) dans l'appareil classique, avec l'oxalate non mélangé à l'alumine et non tassé, le four étant balayé par un courant d'air. Nous avons alors trouvé le pic endothermique suivi du pic exothermique, comme certaines ATD précédentes le montraient déjà, mais moins nettement (figure 26).

A titre de contre épreuve, nous avons refait cette expérience dans les mêmes conditions, mais sous courant d'azote : le pic exothermique disparaît alors.

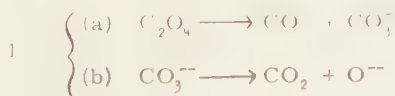
Il nous apparaissait donc que la réaction endothermique de décarbonatation proprement dite était suivie d'une autre réaction exothermique, due à l'oxygène de l'air.

2) dans l'appareil de micro ATD, nous avons refait une expérience non plus sous air, mais sous azote. Nous avons alors trouvé uniquement le pic endothermique.

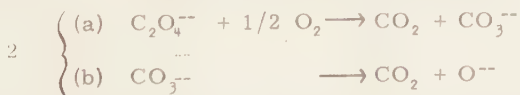
Restait à savoir quelle était la réaction exothermique due à l'oxygène. Nous en voyons trois, a priori.

1) L'oxygène de l'air peut brûler l'ion oxalate.

On aurait, en l'absence d'oxygène, le mécanisme :



alors qu'en présence d'oxygène, le mécanisme serait



A partir des enthalpies standard des réactions, les ions étant supposés en solution aqueuse, on calcule en effet que la réaction 1(a) est endothermique ($\Delta H^\circ = 9$ Kilocalories par ion gramme) alors que la réaction 2(a) est exothermique ($\Delta H^\circ = -63$ Kilocalories par ion gramme).

Cependant, nous ne pensons pas que cette hypothèse soit à retenir, d'abord parce que l'ATD montre que la réaction endothermique et la réaction exothermique peuvent être consécutives, ensuite parce que la thermogravimétrie ne nous a révélé aucun changement de cinétique entre la décomposition sous oxygène et la décomposition sous azote, enfin, parce que des études antérieures (26) ont montré à partir des analyses de gaz dégagés que la décomposition sous air donnait également de l'oxyde de carbone.

2) La réaction exothermique peut être due à la combustion dans l'air du carbone formé par la dismutation de CO, combustion que nous avons observée directement. La dismutation est d'ailleurs elle-même exothermique (41 Kilocalories par atome de carbone formé). Néanmoins, les très faibles quantités de carbone ainsi produit ne permettent pas de rendre compte de la grandeur de l'effet exothermique. En effet nous trouvons par calcination à l'air, en accord avec D'EYE et SELLMAN (26), que 7 % du carbone initialement présent dans l'oxalate apparaissent à l'état libre. Nous calculons alors que la dismutation de CO et la combustion, supposée complète, du carbone, dégagent 38 Kilocalories par mole d'oxalate.

Or nous avons évalué la chaleur absorbée par la décarbonatation de la manière suivante : Nous avons étalonné l'appareil classique d'ATD (qui devient ainsi un calorimètre dynamique) avec un corps de propriétés physicochimiques voisines de celles de l'oxalate de thorium, et dont la décomposition a fait l'objet de mesures thermiques. Nous avons choisi l'oxalate de manganèse dihydraté dont la chaleur de déshydratation est connue (58).

Nous avons donc déterminé par planimétrie l'aire du pic d'ATD correspondant à la déshydratation de $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et en avons tiré la constante de proportionnalité de l'aire à la quantité de chaleur. Cette "constante", à un facteur géométrique près, est la conductivité thermique de l'échantillon. En toute rigueur, l'étalonnage n'est donc valable que pour le corps avec lequel il a été fait.

Nous l'avons néanmoins appliqué à l'oxalate de thorium, en le décomposant dans des conditions aussi voisines que possible de celles de la décomposition de $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons trouvé que la quantité de chaleur correspondant au pic endothermique de décarbonatation est de 42 Kilocalories par mole (la précision étant de l'ordre de 5 %).

La quantité de chaleur dégagée par l'effet exothermique doit être bien supérieure à cette valeur, puisque le pic endothermique peut être complètement masqué et même remplacé par un pic exothermique. En conséquence, l'hypothèse envisagée ne rend pas totalement compte du phénomène.

3) Il faut donc faire appel à un combustible présent en suffisamment grande masse pour que l'effet exothermique soit très supérieur à 40 Kcal/mole. Or la combustion des 2 moles de CO fournies par la décomposition de l'oxalate dégage 135 Kcal.

Elle est thermodynamiquement possible dans le domaine de température où nous opérons. Cependant, elle est lente au-dessous de 500°C, à moins d'être accélérée par un catalyseur.

Nous avons donc pensé que ce catalyseur n'était autre que la thorine fournie par la décomposition (59). Nous avons vérifié qu'en envoyant un mélange de composition $2,7 \text{ CO} + \text{O}_2$ sur de la thorine à la température de 308°, il y avait élévation de 5° de la température du catalyseur. La grandeur de l'effet dépend, dans des conditions extérieures fixées, du mode de préparation de la thorine, et peut donc servir de test à son activité catalytique.

Finalement, nous pensons que la décarbonatation, endothermique, est accompagnée d'une réaction exothermique due en majeure partie à la combustion du CO dégagé, catalysée par la thorine formée.

CONCLUSIONS

Le régime de chauffe et plus encore la composition de l'atmosphère ambiante, sont des facteurs souvent négligés dans l'étude des décompositions thermiques. On a l'habitude de considérer qu'ils n'interviennent qu'au deuxième ordre d'approximation. Si les écarts de température dans les domaines d'existence des différentes phases, dont ils rendent compte, peuvent effectivement être considérés comme étant du "second ordre" il n'en est pas de même du ralentissement d'une cinétique réactionnelle sous vide ou du signe de la thermicité d'une réaction. Cependant ces mêmes facteurs peuvent expliquer ces effets du "premier ordre".

En tout cas, ils permettent de conclure une nouvelle fois au très grand intérêt qu'il y a d'appliquer simultanément à un même échantillon plusieurs techniques d'étude.

CHAPITRE V

ÉTUDE PHYSICOCHEMIQUE DES DIFFÉRENTES PHASES ISOLÉES

PLAN

- A - Procédés d'isolement des différentes phases
 - I - Thermogravimétrie en montée lente
 - II - Essais de préparation du nitrate de thoryle.
- B - Description sommaire des phases isolées
 - I - Phases dérivant du nitrate de thorium
 - II - Phases dérivant de l'oxalate de thorium

A - PROCÉDES D'ISOLEMENT DES DIFFÉRENTES PHASES -

I - THERMOGRAVIMÉTRIE EN MONTEE LENTE -

De nombreuses études précédemment entreprises au laboratoire ont montré l'intérêt, pour distinguer les phases intermédiaires et accroître leur domaine d'existence - donc pour pouvoir les isoler - d'opérer par élévation très lente de température (3) (60). C'est une conséquence directe de ce qui a été dit au chapitre précédent sur l'influence du régime de chauffe.

1) Nitrate de thorium

La thermogravimétrie du nitrate en montée lente discontinue de 5°/J est marquée par 2 paliers correspondant au tétrahydrate (à 70°) et au trihydrate (à 95°), qui peuvent donc être préparés de cette façon en aussi grandes quantités que l'on veut (figure 38).

Résultats des analyses

<u>tétrahydrate</u>	calculée	trouvée
proportion de thorine	47,83 %	48,30 %
pourcentage d'eau	13,04 %	13,55 %
ions NO ₃ ⁻ par gramme	7,25.10 ⁻³	7,30.10 ⁻³
 <u>trihydrate</u>	 calculée	 trouvée
proportion de thorine	49,44 %	49,58 %
pourcentage d'eau	10,11 %	10,56 %
ions NO ₃ ⁻ par gramme	7,49.10 ⁻³	7,57.10 ⁻³

La concordance entre valeurs théoriques et résultats expérimentaux est donc bonne, compte tenu de la précision des dosages.

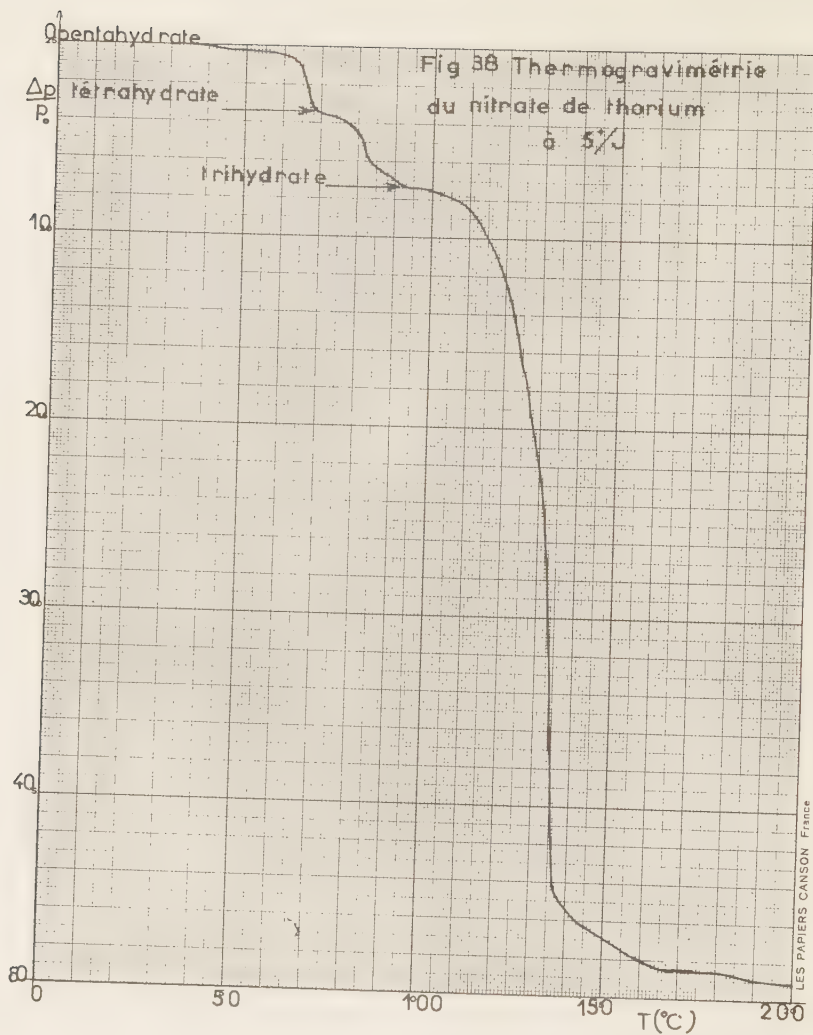


Figure 38 - Thermogravimétrie du nitrate de thorium à 5°/J.

Remarques

1) Au cours de la thermogravimétrie lente à l'étuve, il n'y a pas apparition de phase liquide : les hydrates intermédiaires ne sont donc pas obtenus comme dans la thermogravimétrie rapide par cristallisation à partir d'une solution.

2) Il ne nous a été possible, ni par thermogravimétrie lente sous air, ni par thermogravimétrie isotherme sous vide de préparer le nitrate anhydre par déshydratation d'un hydrate : il y a toujours dénitruration avant que ne partent les dernières molécules d'eau.

2) Oxalate (figure 39)

Le palier correspondant au dihydrate commence à 70°C. Il est légèrement incliné sur l'horizontale, indiquant un début de déshydratation.

Cette déshydratation s'accroît à 130° et il n'y a pas de palier correspondant au monohydrate, mais on peut espérer obtenir ce sel en arrêtant la décomposition au poids qui lui correspond.

Voici les résultats des analyses :

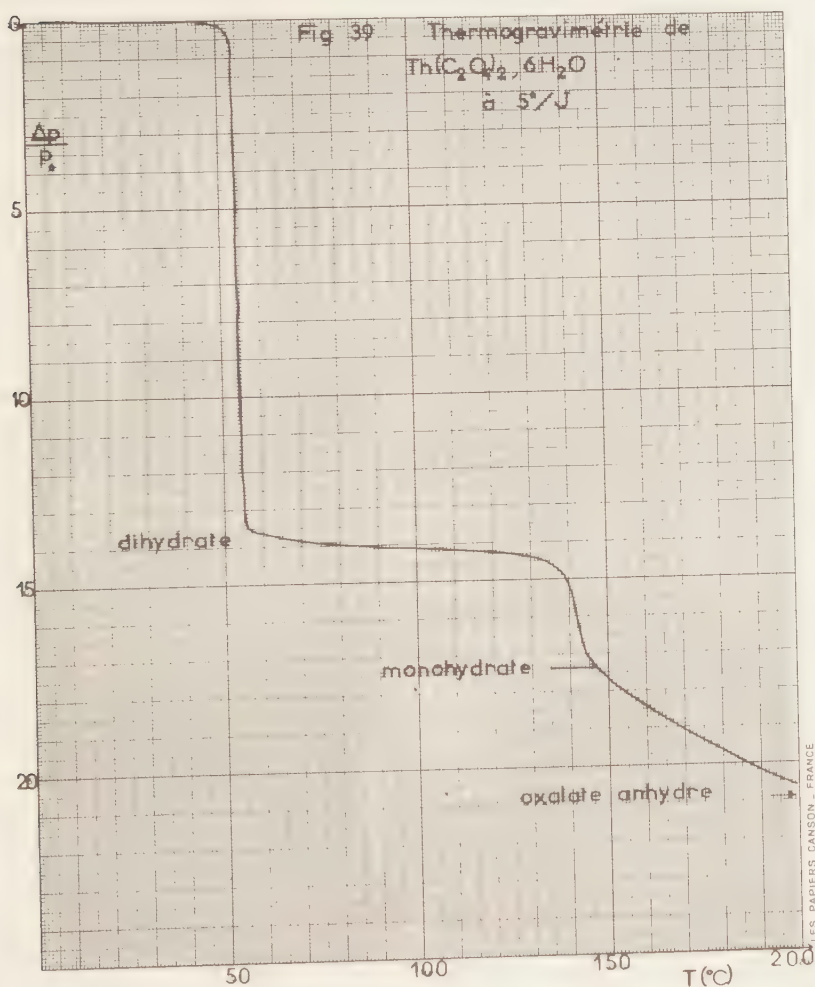


Figure 39 - Thermogravimétrie de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 5°/J.

<u>Dihydrate</u>	calculé	trouvé
proportion de thorine	59,16 %	59,90 %
nombre d'ions $C_2O_4^{2-}$ par g	$4,50.10^{-3}$	$4,51.10^{-3}$
<u>Monohydrate</u>	calculé	trouvé
proportion de thorine	61,97 %	62,28 %
nombre d'ions $C_2O_4^{2-}$ par g	$4,70.10^{-3}$	$4,59.10^{-3}$

On voit que l'échantillon obtenu a une composition voisine de celle du monohydrate, mais qu'il a déjà commencé à subir un début de décomposition, ainsi que l'indique l'absence de palier.

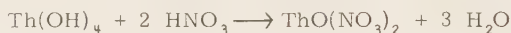
L'oxalate anhydre est facilement obtenu par décomposition isotherme sous vide à 90°C.

Voici les résultats de l'analyse :

	calculé	trouvé
proportion de thorine	64,71 %	64,90 %
nombre d'ions $C_2O_4^{2-}$ par g	$4,90.10^{-3}$	$4,88.10^{-3}$

II - ESSAIS DE PREPARATION DU NITRATE DE THORYLE $ThO(NO_3)_2$

KRUSS et PALMAER (15) disent avoir préparé le nitrate de thoryle selon



Nous avons repris l'étude de cette réaction de la manière suivante.

1) Préparation de l'"hydroxyde" de thorium

Nous avons suivi la méthode préconisée par TROMBE (61), et reprise par DUVAL (25) par passage d'ammoniac dans une solution aqueuse de nitrate de thorium. Le précipité est facilement filtré sur verre fritté n° 3. Il est lavé, puis porté à l'étuve à 110°, où il reste pendant une nuit. Sa composition est alors très voisine de $ThO_2, 2H_2O$.

2) Préparation du nitrate de thoryle

L'"hydroxyde" est alors attaqué par la quantité calculée d'acide nitrique 2N. On fait digérer dans un ballon chauffé, surmonté d'un réfrigérant ascendant, le temps qu'il faut pour que tout l'hydroxyde passe en solution.

On fait alors le vide de la trompe à eau sur cette solution, en maintenant le chauffage jusqu'à évaporation complète.

Le sel blanc obtenu est ensuite analysé.

3) Résultats des analyses

	trouvé	calculé pour $ThO(NO_3)_2.2H_2O$
proportion de thorine	64,4 %	64,7 %
pourcentage d'eau	8,3 %	8,82 %
nb d'ions NO_3^- par g	$4,82.10^{-3}$	$4,90.10^{-3}$

Ces résultats correspondent bien à la composition de $ThO(NO_3)_2, 2H_2O$.

B - DESCRIPTION SOMMAIRE DES PHASES ISOLEES -

I - PHASES DERIVANT DU NITRATE -

1) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Le nitrate initial entre facilement en déliquescence. Il suffit de le placer dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à 30°C pour observer qu'il devient humide, et se dissout au bout de quelques heures dans l'eau qu'il a fixée. Lorsque cette solution est placée dans un dessiccateur à acide sulfurique, elle s'évapore peu à peu et finit par déposer le pentahydrate.

Les hydrates supérieurs signalés dans la littérature sont donc très probablement du pentahydrate plus ou moins "mouillé". Inversement, lorsqu'on conserve $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à la température ambiante sous vide en présence d'anhydride phosphorique, il perd très lentement son eau d'hydratation. Le terme ultime, le trihydrate, est atteint au bout de quelques semaines.

II - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1) Analyse radiocristallographique

Voici les équidistances trouvées au diffractomètre à compteur par exposition sous un courant d'air sec.

$d(\text{\AA})$	$1/I_0$	$d(\text{\AA})$	$1/I_0$
6,27	100	2,71	11
5,60	54	2,66	12
5,31	38	2,54	6
4,53	50	2,46	19
4,41	11	2,40	8
3,78	19	2,36	12
3,67	9	2,26	26
3,60	21	2,21	13
3,35	26	2,15	11
3,15	9	2,10	14
3,08	7	2,06	7
3,03	9		
2,86	9		
2,82	11		
2,79	10		

Ce spectre se distingue aussi bien de celui du pentahydrate que de celui du trihydrate. Il doit correspondre à une structure à 3 paramètres.

2) Propriétés physicochimiques

a) la réhydratation du tétrahydrate à l'air est lente dans les conditions habituelles : il faut quelques jours pour repasser au pentahydrate, ce temps dépendant évidemment de la température et de l'humidité ambiantes, ainsi que de l'état de division du produit. Plus précisément, pour un produit finement broyé, à la température de 21°, et avec 55 % d'humidité relative, la réhydratation est effectuée à 76 % au bout de 24 h.

Nous avons suivi cette réhydratation aux rayons X, et effectivement trouvé les raies caractéristiques du pentahydrate, à côté de celles, très atténuées, du tétrahydrate.

b) l'analyse thermique différentielle effectuée à 10°/min dans l'appareil classique, donne, avec le tétrahydrate, la courbe en trait plein de la figure 40. Cette courbe se distingue de la courbe obtenue dans les mêmes conditions avec le pentahydrate (figure 27) par l'absence du pic en pointillé. L'interprétation de ce pic (déshydratation penta → tétra) se trouve donc confirmée.



Figure 40 - ATD classique sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

III - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1) Voici les résultats de l'analyse radiocristallographique.

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
6,82	42	2,79	28
6,27	38	2,70	13
6,05	100	2,63	12
5,66	27	2,55	10
5,31	15	2,46	10
4,65	23	2,42	15
4,56	44	2,35	10
4,41	12	2,30	20
3,87	12	2,26	14
2,73	18	2,19	18
3,60	13	2,14	18
3,48	18	2,10	15
3,31	21	2,08	12
3,15	21	2,01	13
3,01	17	1,93	10
2,93	10	1,89	13
2,85	8		

Ces raies ne correspondent pas à un réseau cristallin simple.

2) A l'air du laboratoire (température moyenne 18°, humidité relative 60 %), la reprise de poids du sel est très lente et ne permet pas, même au bout de 3 semaines, d'atteindre le stade du tétrahydrate (3,37 % de gain de poids).

temps en jours	gain de poids relatif
5	0,78 %
9	1,17
16	1,67
23	2,48

La figure 41 permet de comparer les ATD effectuées dans les mêmes conditions sur le trihydrate et sur le pentahydrate. Elle confirme l'interprétation que nous avons donnée du deuxième pic de la décomposition de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

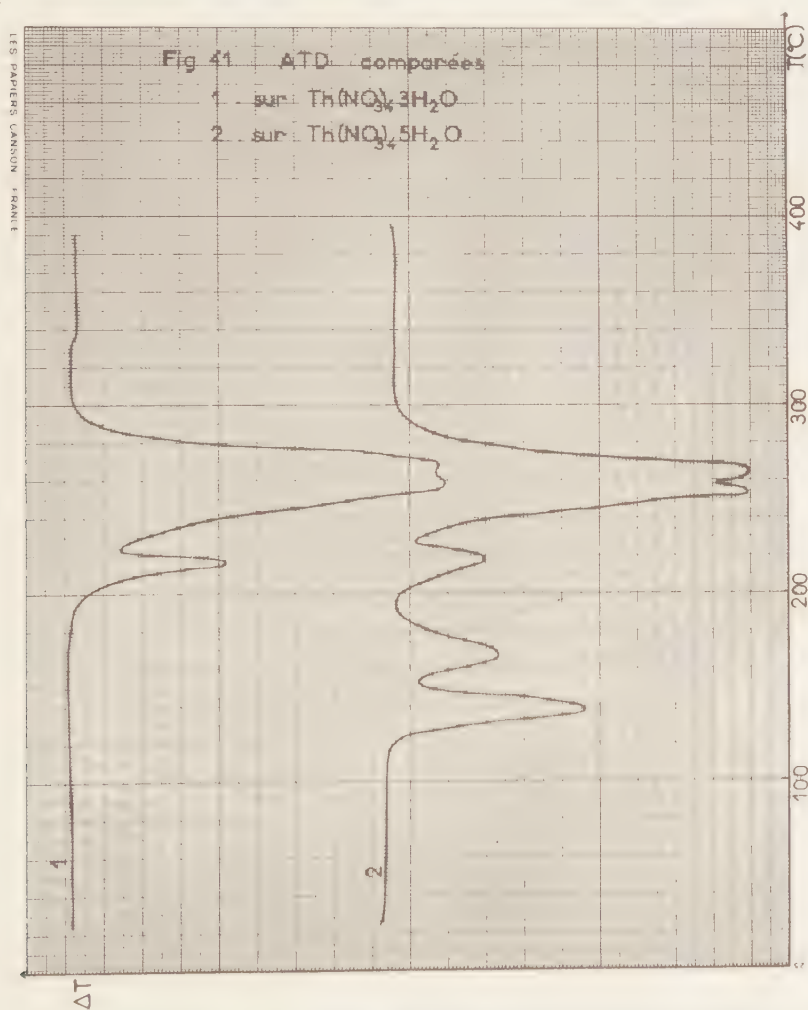


Figure 41 - ATD comparées. 1) sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2) sur $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

IV - Nitrate de thoryle dihydraté

a) L'analyse aux rayons X donne un spectre identique à celui donné par le produit de la décomposition sous vide de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 190° .

Cependant ce spectre ne correspond sans doute pas uniquement au nitrate de thoryle dihydraté, en raison de l'altération rapide de ce produit à l'air.

Mais il reste que la décomposition du nitrate de thorium fournit un composé dont l'évolution pendant l'exposition aux rayons X aboutit à la même phase (ou au même mélange de phases) que celle qui dérive du solide que nous avons préparé et analysé comme étant $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) La thermogravimétrie sous vide du nitrate de thoryle dihydraté, menée à $2^\circ/\text{min}$. montre que l'eau d'hydratation part entre la température ambiante et 122° . Un court palier signale l'existence du nitrate de thoryle anhydre. Il ne faut donc pas s'attendre à ce que la thermogravimétrie de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ signale ce sel par un palier à des températures supérieures. En fait la formation et la décomposition du nitrate de thoryle doivent être alors simultanées avec des cinétiques différentes, d'où un maximum de concentration en $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$ vers 185° .

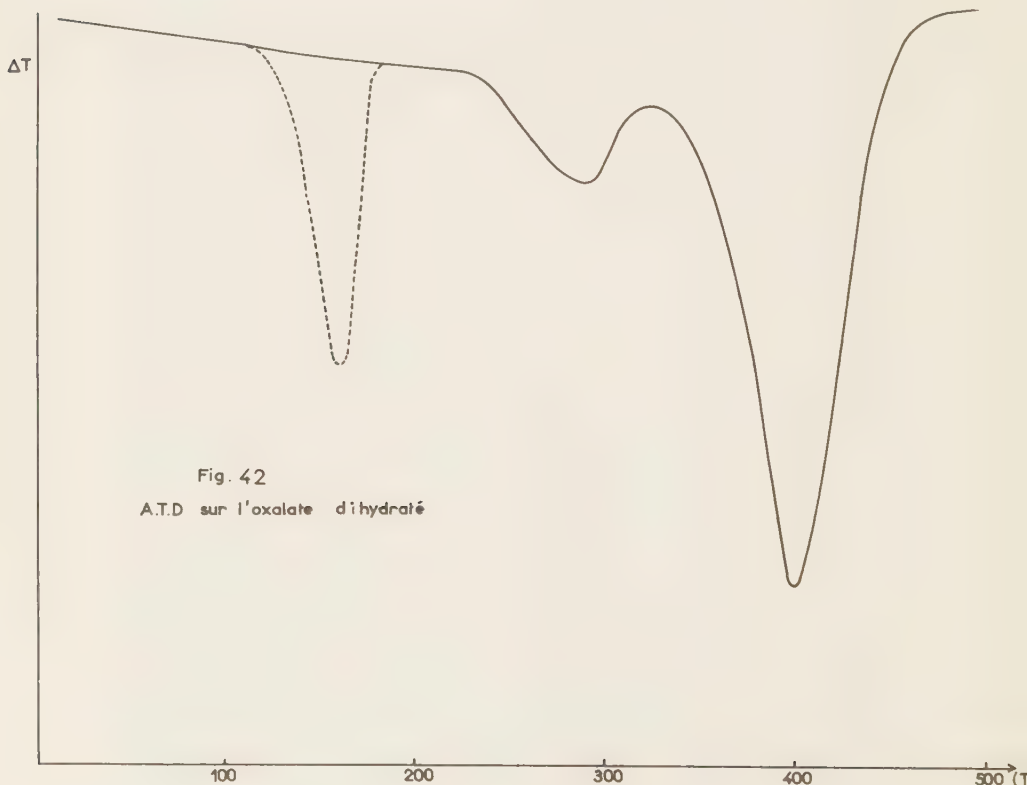


Fig. 42
A.T.D. sur l'oxalate dihydraté

Figure 42 - ATD sur l'oxalate dihydraté.

II - PHASES DERIVANT DE L'OXALATE DE THORIUM -

1) $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) Analyse radiocristallographique.

$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
5,60	100	2,17	10
5,31	44	2,10	9
4,86	8	2,06	7
4,23	5	2,03	6
3,55	6	1,82	6
3,30	6		
3,20	21		
3,06	22		
2,91	11		
2,72	13		
2,63	9		
2,43	4		
2,29	13		
2,22	9		

b) Analyse thermique différentielle.

La figure 42 donne la courbe d'ATD de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à laquelle il manque le pic en pointillé pour être semblable à celle correspondant à l'hexahydrate (figure 37, courbe 1).

c) La réhydratation de l'oxalate dihydraté est très lente dans l'air ambiant. Même au bout de plusieurs semaines, les analyses chimiques et radiocristallographique révèlent un mélange de dihydrate et d'hexahydrate.

2) $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Analyse radiocristallographique.

Le diagramme obtenu ne correspond pas à un réseau simple, mais la structure cristalline du monohydrate doit être voisine de celle du dihydrate.

$d(\text{\AA})$	I/I_0
6,43	7
5,36	92
4,95	100
4,30	7
3,92	7
3,43	7
3,25	10
3,21	12
3,04	7
2,93	33
2,68	12
2,46	13
2,30	7
2,19	12
2,14	12
2,10	9
2,06	5
1,96	12
1,89	18

La réhydratation, suivie aux rayons X, redonne bien l'oxalate dihydraté.

3) $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Analyse radiocristallographique.

Le diagramme trouvé, aussi bien pour le produit obtenu par chauffage isotherme sous vide à 90°C que pour celui obtenu en montée linéaire sous vide à 246°, est celui d'un corps mal cristallisé. Une seule raie est nette, mais elle est large.

$d(\text{\AA})$	I/I_0
5,42	100
3,11	25
2,69	25

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Devant la variété et l'imprécision des données bibliographiques, nous nous sommes attaché à étudier la décomposition du nitrate de thorium pentahydraté et de l'oxalate de thorium hexahydraté dans des conditions aussi bien définies que possible.

L'utilisation dans une seule et même expérience des trois techniques d'étude : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et méthode du pouvoir émanateur, nous a permis de relier directement la perte de poids à l'effet thermique et aux changements de structure et de texture, pour une même étape réactionnelle. L'interprétation des résultats de chacune des techniques se trouve ainsi grandement facilitée, parce que les autres techniques apportent des renseignements non seulement complémentaires, mais surtout simultanés. Nous avons pu alors donner les schémas de décomposition de l'un et l'autre sel et caractériser les étapes intermédiaires par analyse chimique des résidus solides ou des gaz dégagés et par analyse radiocristallographique. Une fois ces schémas connus, nous avons pu examiner dans quelle mesure ils étaient influencés par les conditions physiques extérieures. Nous avons reconnu l'importance du régime de chauffe en montée linéaire de température et de la composition de l'atmosphère gazeuse au contact des sels en cours de décomposition. Nous pensons que l'on ne saurait, dans l'étude de la décomposition d'un solide, - surtout lorsqu'elle fait intervenir un gaz mais sans doute aussi dans des cas plus généraux - faire abstraction de l'atmosphère gazeuse qui le surmonte : la thermicité de la réaction de décarbonatation de l'oxalate en est un bon exemple.

Enfin nous avons pu isoler les principales phases intermédiaires des décompositions, et les décrire sommairement, en particulier donner leur diagrammes de diffraction X.

1) Pour le nitrate pentahydraté

Nous avons reconnu comme intermédiaires de deshydratation le tétrahydrate et le trihydrate.

La dénitrification commence avant que la deshydratation ne soit achevée. Sous vide, elle débute en même temps que la deshydratation.

L'impossibilité qui en résulte de préparer le nitrate anhydre par deshydratation d'un hydrate a déjà été signalée pour de nombreux nitrates (19), (62), (63).

D'autre part, la formation d'un "sous-nitrate" comme intermédiaire entre le nitrate normal et l'oxyde a été également reconnue, en particulier

pour des éléments voisins du thorium dans la classification périodique : Pb (62) et la plupart des "terres rares" (19) (63).

Dans le cas du thorium, $\text{ThO}(\text{NO}_3)_2$ ne semble être un intermédiaire, à proprement parler, que dans la décomposition sous vide : le thoryle qui en est issue reste amorphe dans un large domaine de température. Sous air, la thoryle cristallisée formée auparavant par hydrolyse, oriente la réaction principale vers la formation directe de ThO_2 et la formation de nitrate de thoryle n'est plus que secondaire.

2) Oxalate de thorium hexahydraté

Nous avons trouvé, au cours de la déshydratation, le dihydrate, le monohydrate, et, sous vide, l'oxalate anhydre.

La décarbonatation est certainement complexe, bien que nos techniques d'étude n'aient pu apporter que des présomptions en faveur de la formation du carbonate $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$, et qu'un test qualitatif du peroxyssel. Ces deux phases ne semblent être présentes qu'en très petites quantités, puisqu'elles ne peuvent être détectées aux rayons X.

La complexité des réactions de décomposition des oxalates a été mise en lumière par un grand nombre de travaux récents. En particulier, on a retrouvé un peroxydioxyalate, à côté du carbonate, en décomposant sous vide l'oxalate de Ce^{III} (64).

En conclusion, il nous semble qu'il serait intéressant d'approfondir des problèmes que nous n'avons fait que signaler, et que notre travail pourrait être poursuivi dans deux directions :

- d'une part, l'étude des phases intermédiaires : nitrate de thoryle, hydraté ou anhydre, carbonate et peroxy-oxalate, ces deux derniers non encore isolés.

- d'autre part la généralisation des deux exemples assez remarquables de catalyse que nous avons rencontrés :

- 1) réaction des gaz de décomposition avec l'oxygène de l'air, catalysée par le corps solide formé ;

- 2) Autocatalyse hétérogène de la décomposition - elle-même hétérogène - d'un sel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - The metal Thorium, Proc. Conf. Thorium, Cleveland 1956, Amer. Soc. Metals Ed, 1958.
- (2) - C. BRAUN, Ch. LORRAIN, R. MAHUT, R., MARIETTE, J. MULLER et J. PRUGNARD - Actes 2e Conf. Intern. Util. En. Atom. Genève, 1958, III, 150.
- (3) - M. PRETTRE - Introduction au colloque sur la structure et la texture des catalyseurs. J. Chim. Phys. 51 409 (1954).
- (4) - Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (8te Auflage) T.44 (1955) p. 243 et suivantes.
- (5) - C. TEMPLETON - Atomic Energy Commission Document AECU 1721 (1950).
- (6) - P. MISCIATELLI - Gazz. Chim. Ital. 60 833 (1930).
- (7) - W.L. MARSHALL, J.S. GILL, C.H. SECOY - J. Amer. Chem. Soc. 73 4991 (1951).
- (8) - J.R. FERRARO, L.I. KATZIN, G. GIBSON - J. Amer. Chem. Soc. 76 909 (1954).
- (9) - E. STARITZKY - Anal. Chem. 28 2021 (1956).
- (10) - J.D. HANAWALT, H.W. RINN, et L.K. FREVEL - Ind. Chem. (Anal. Ed) 10 458 (1938).
- (11) - A. KOLB - Z. Anorg. Chem. 83 143 (1913).
- (12) - P. MISCIATELLI - Gazz. Chim. Ital. 60 882 (1930).
- (13) - J.R. FERRARO, L.I. KATZIN, G. GIBSON - J. Amer. Chem. Soc. 77 327 (1955).
- (14) - E. CHAUVENET et Mme SOUTEYRAND-FRANCK - Bull. Soc. Chim. Fr. 47 1128 (1930).
- (15) - G. KRUSS et W. PALMAER - Z. Anorg. Chem. 14 361 (1897).
- (16) - R.J. MEYER et R. JACOBY - Z. Anorg. Chem. 27 359 (1901).
- (17) - R. SCHAAL et J. FAUCHERRE - Bull. Soc. Chim. Fr. (1947) 927.
- (18) - P. SOUCHAY - Bull. Soc. Chim. Fr (1948) 143.
- (19) - E. LOWENSTEIN - Z. Anorg. Chem. 63 69 (1909).

- (21) - O. HAUSER et F. WIRTH - Z. Anorg. Chem. 78 75 (1912).
- (22) - G. TSCHERMAK - Monatsh. 33 1087 (1912).
- (23) - R. BECKETT et M.E. WINFIELD - Austral. Journ. Sci. Res. A. 4, 644 (1951).
- (24) - V.M. PADMANABHAN, S.C. SARAIYA, A.K. SUNDARAM - J. Inorg. Nucl. Chem. 12 356 (1960).
- (25) - C. DUVAL - Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, 1953, p. 497.
- (26) - R. W.M. D'EYE et P.G. SELLMAN - J. Inorg. Nucl. Chem. 1 143 (1955).
- (27) - H.J. BORN - Z. Phys. Chem. A. 179 256 (1937).
- (28) - S. KACHI - Funtai Oyobi Funmatsuyakin 5 37 (1958) C.A. 53 2029 f (1959).
- (29) - P.L. GUNTHER et H. REHAAG - Ber. 71 B 1771 (1938).
- (30) - W.W. WENDLANDT, T.D. GEORGE, G.R. HORTON - J. Inorg. Nucl. Chem. 17 273 (1961).
- (31) - K. KAWAGAKI - Nippon Kagaku Zasshi 77 1459 (1956). C.A. 52 2658h (1958).
- (32) - TREADWELL - Manuel de chimie Analytique, T.I. p. 433 Dunod 1939.
- (33) - R. KIESELBACH - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 16 764 (1944).
- (34) - J. MITCHELL et D.M. SMITH - Aquametry, Interscience Pub. New-York 1948.
- (35) - M. NEHME - Thèse, Lyon 1960.
- (36) - R. GOTON - Thèse, Lyon (1955).
- (37) - R. BACHELARD - Thèse, Lyon (1959).
- (38) - P. GERDANIAN et M. DODE - Bull. Soc. Chim. Fr. (1961) 1348.
- (39) - P. TURLIER - Thèse, Lyon 1959.
- (40) - J.L. WEILL - Thèse, Lyon, 1960.
- (41) - C. MAZIERES - Bull. Soc. Chim. Fr. (1961) 1695.
- (42) - R. ANTOLINI - Thèse, Lyon (1961).
- (43) - O. HAHN et H. MULLER - Z. Elektrochem 29 189 (1923).
- (44) - S. FLUGGE et K. ZIMENS - Z. Phys. Chem. B 42, 179, (1939).
- (45) - O. HAHN - Proc. Intern. Symp. React. Sol. Gothenburg (1952), p. 21.
- (46) - K.B. JABORENKO, A.M. BABECHKINE et V.A. BEEVSKA - Radio-khimia, URSS (1959) 336.
- (47) - R. VOLTZ et J.P. ADLOFF - J. Chim. Phys. 57 90 (1960).
- (48) - K.J. NOTZ et H.H. JAFFE - J. Amer. Ceram. Soc. 43 53 (1960).
- (49) - P. BUSSIERE, B. CLAUDEL, J.P. RENOUF, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE - J. Chim. Phys. 58 668 (1961).

- (50) - S.OTT Z. Physik. Chem. 109 I, (1924).
- (51) - A.P. NEWKIRK - Anal. Chem. 32, 1558 (1960).
- (52) - W.J. SMOTHERS et Y. CHIANG - Differential Thermal Analysis. Theory and practice. Chem. pub. New York, (1958), p. 46.
- (53) - K. ZIMENS - Z. Physik. Chem. B.37, 231 (1937).
- (54) - B. CLAUDEL et Y. TRAMBOUZE - C.R. 253 2950 (1961).
- (55) - P.D. GARN et J. E. KESSLER - Anal. Chem. 32 1563 (1960).
- (56) - O.K. SRIVASTAVA, A.R. VASUDEVAMURTHY - Curr. Sci. India 29 470 (1960).
- (57) - S.K. BHATTACHARYYA, S. KAMESWARI, G. SRINIVASAN - Z. Physik. Chem. 214 191 (1960).
- (58) - B. TOPLEY et M.L. SMITH - J. Chem. Soc. 321 (1935).
- (59) - B. CLAUDEL, M. PERRIN et Y. TRAMBOUZE - C.R. 252 107 (1961).
- (60) - D. WEIGEL - Thèse Paris (1960).
- (61) - F. TROMBE - C.R. 215 539 (1942).
- (62) - W.W. WENDLANDT - Texas Journ. Sci. 10, 392 (1958).
- (63) - W.W. WENDLANDT et J.L. BEAR - J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 276 (1960).
- (64) - O.K. SRIVASTAVA et A.R. VASUDEVAMURTHY - J. Sci. Industr. Res. (India) vol. B., 20 95 (1961).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA THEORIE DU CHAMP DE COORDINENCE
(Ligand-field theory)
A LA CATALYSE HETEROGENE

Vu

Les Membres du Jury

MM. PRETTRE

EYRAUD

TEICHNER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences ,

Pour le Doyen

L'Assesseur

J. BRACONNIER

Vu et accordé

le permis d'imprimer :

Lyon, le 28 février 1962

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

